

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GREEN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDENMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 12. HEFT 1.

DER GANZEN REIHE 117. BANDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

(Ausgegeben am 21. Juli 1903.)

Inhalt.

	Seite
1. J. Stark. Der Kathodenfall des Glimmstromes als Funktion von Temperatur, Stromstärke und Gasdruck	1
2. J. Stark. Der Kathodenfall des Glimmstromes im Magnetfeld	31
3. Eduard Riecke. Beiträge zu der Lehre von der Luftelektrizität	53
4. Ernst Flatow. Über die Dispersion der sichtbaren und ultravioletten Strahlen in Wasser und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen	85
5. F. Himstedt. Über die Ionisierung der Luft durch Wasser	107
6. A. Becker. Über die Leitfähigkeit fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen	124
7. C. Dieterici. Zur Theorie der Zustandsgleichung	144
8. C. Dieterici. Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans	154
9. August Schmauss. Über die von Hrn. Majorana gefundene Doppelbrechung im magnetischen Felde	186
10. K. Olsewski. Ein neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs	196
11. Carl Forch. Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphthalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln	202
12. Carl Forch. Die bei dem Lösen von Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung	211
13. L. Bleekrode. Über einige Versuche mit flüssiger Luft	218
14. W. Holtz. Zur elektrischen Entladung in festen Isolatoren. Prioritätsbemerkung	224

Manuskripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuszeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.



ANNALEN
DER
PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON JOHANNES ADOLF GRAY
F. A. BROTH & CO. VERLAGER, 1. HANNOVER, 2. BREITENBURG.

VIERTHE FOLGE.

BAND 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTHE FOLGE.

BAND 12.

VERLAGER: F. A. BROTH & CO. VERLAGER, 1. HANNOVER, 2. BREITENBURG.

HERAUSGEGEBEN VON

H. PLANCH.

VERLAGER: F. A. BROTH & CO. VERLAGER,

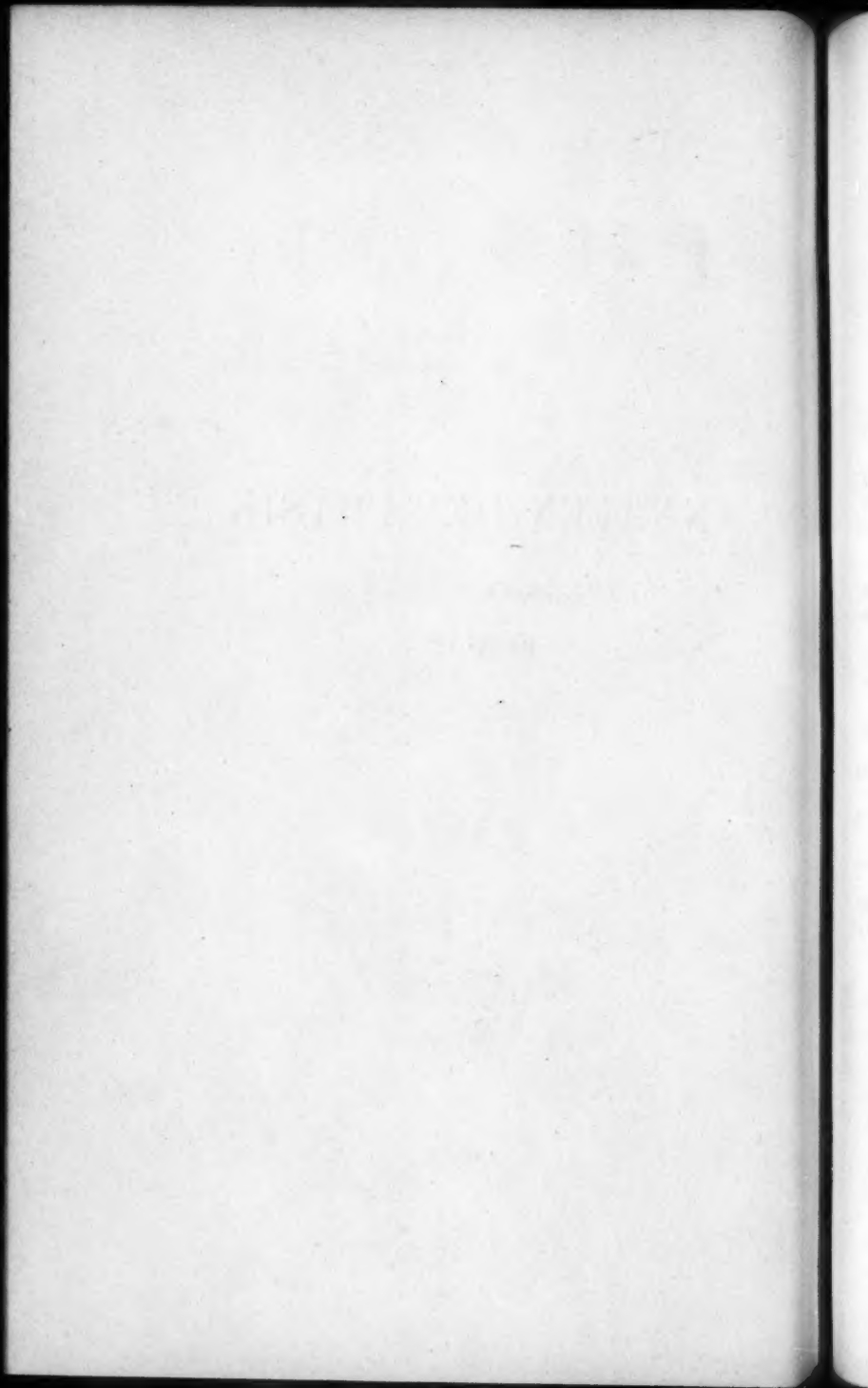
PAUL DRUCK.

VERLAGER: F. A. BROTH & CO. VERLAGER,



BRUNNEN, 1891.

VERLAGER: F. A. BROTH & CO. VERLAGER, 1. HANNOVER, 2. BREITENBURG.



ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GRÜN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN;

VIERTE FOLGE.

BAND 12.

27272

DER GANZEN REIHE 817. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT DREI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALS
OF
PHYSICS

EDITED BY
JOHN TYNDALL, F.R.S.
AND
JOHN H. VAN DER POL, F.R.S.

BY
JOHN TYNDALL, F.R.S.
AND
JOHN H. VAN DER POL, F.R.S.

NEW EDITION



LONDON:
JOHN VAN DER POL, F.R.S.



lad
sch
Hi
sta
die
Ma
sta
Die
in
str
spr
gle

Ka
wir
dif
der
fall
Be
Ga
sch

glu
üb
Ex
da

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 12.

1. *Der Kathodenfall des Glimmstromes als Funktion von Temperatur, Stromstärke und Gasdruck; von J. Stark.*

I. Einleitung und Versuchsanordnung.

§ 1. *Rolle des Kathodenfalles.* — Beim Studium der Entladung der Elektrizität durch verdünnte Gase erkannte man schon früh die Bedeutung der Vorgänge an der Kathode. Hittorf und Goldstein sprachen von einem Übergangswiderstand an der Kathode und sahen in diesem den Grund für die Schwierigkeit der Entladung bei niedrigen Gasdrucken. Man tut vielleicht besser, in diesem Falle das Wort Widerstand zu vermeiden und sich an den Spannungsabfall zu halten. Die Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkt in der negativen Glimmschicht, der Kathodenfall des Glimmstromes, ist in der Tat ein wichtiger Bestandteil der Elektrodenspannung dieser Stromform. Diese ist in vielen Fällen nahezu gleich jenem.

Der Kathodenfall des Glimmstromes erzeugt sowohl die Kathoden- wie die Kanalstrahlen des Glimmstromes; diese gewinnen ihre kinetische Energie, indem sie jene Spannungsdifferenz frei durchlaufen. Insofern die Röntgenstrahlen von den Kathodenstrahlen erzeugt werden, gewinnt der Kathodenfall für die Konstruktion und den Betrieb von Röntgenröhren Bedeutung. Entsprechend dem in ihnen herrschenden niedrigen Gasdruck wird die auf sie gelegte Elektrodenspannung ausschließlich dazu verwendet, um den Kathodenfall herzustellen.

Erhitzt man die Kathode nicht sekundär bis zur Weißglut, so kann man zwischen zwei feststehenden Elektroden nur über den Glimmstrom hinweg zum Lichtbogen gelangen. Die Existenzbedingung des letzteren, intensive Weißglut und Verdampfung negativer Elektronen an der Kathode, stellt der

Glimmstrom dadurch her, daß er eine Stelle der Kathodenoberfläche in jenen Zustand versetzt durch die elektrische Arbeit in seinem Kathodenfall, nämlich durch das Produkt aus Kathodenfall und der Stromstärke der auf die betreffende Stelle zuschießenden positiven Ionen. Die Zündung des Quecksilberlichtbogens im Vakuum beruht ebenso auf dem Kathodenfall des Glimmstromes, der zwischen Lichtbogenkathode und einer äußeren oder inneren Anode vorübergehend in genügender Stärke hergestellt wird.

§ 2. *Frühere Untersuchungen.* — Hittorf¹⁾ und Warburg²⁾ haben festgestellt, daß zwei Phasen des Kathodenfalles zu unterscheiden sind; solange bei steigender Stromstärke die Grundfläche des negativen Glimmlichtes noch weiter über die Kathodenoberfläche sich ausdehnen kann, ist der Kathodenfall konstant, unabhängig von Stromstärke und Gasdruck; in dieser Phase heißt der Kathodenfall normal. Wenn die Grundfläche nicht mehr sich ausdehnen kann, so wächst der Kathodenfall mit steigender Stromstärke und abnehmendem Gasdruck; er heißt dann abnormal.

G. C. Schmidt³⁾ stellte für den abnormalen Kathodenfall die lineare Formel auf $K = a + bi$, worin a und b Konstanten sind. Skinner⁴⁾ glaubte durch seine Messungen an Scheibenkathoden die Schmidtsche Formel bestätigen zu können. Eigene über ein großes Druck- und Stromgebiet ausgedehnte Messungen⁵⁾ ergaben mir jedoch, daß zwischen Kathodenfall und Stromstärke keine lineare Beziehung besteht. In einer anderen Mitteilung⁶⁾ wies ich nach, daß auch bereits Hittorfs Messungen gekrümmte K, i -Kurven ergaben und auch die K, i -Punkte Skinners bei ungezwungener Interpolation nicht linear sich aneinander reihen; ich meinte, daß Schmidt seine Formel wohl selbst nur als Interpolationsformel aufgefaßt wissen wolle für die wenigen von ihm veröffentlichten Messungen; diese ergeben allerdings eine geradlinige Beziehung zwischen K und i ; sie sind aber

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 743. 1888.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 543. 1887.

3) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

4) Cl. Skinner, Phil. Mag. 2. p. 616. 1901.

5) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1901.

6) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3. p. 274. 1902.

nur bei einem einzigen vielleicht gerade ungünstigen Druck aufgenommen. Neuerdings hat N. Hehl¹⁾ in seiner Erlanger Dissertation, die nicht eigentlich den Kathodenfall des Glimmstromes zum Gegenstand hatte, eine Messungsreihe mitgeteilt, welche ebenfalls eine geradlinige Beziehung zwischen K und i ergibt. Diese ist wiederum nur bei einem einzigen Druck aufgenommen und zwar bei einem ziemlich hohen, bei welchem die Selbsterwärmung durch den Strom eine geradlinige Beziehung (vgl. unten) vortäuschen kann. Nach meiner Ansicht sind so wenige Messungen nicht ausreichend, um die mathematische Beziehung zwischen zwei physikalischen Größen zu ermitteln, in welcher der als Parameter auftretende Druck ein so großes Variationsgebiet besitzt, in welche außerdem noch die Temperatur als Variable eintritt. Zudem teilt G. C. Schmidt an einer anderen Stelle seiner Abhandlung²⁾ selbst eine Messungsreihe über Stromstärke und Kathodenfall mit, welche in der Tat nicht eine Gerade, sondern eine parabolische K , i -Kurve liefert. Auch hat unterdessen H. A. Wilson³⁾ gezeigt, daß die lineare Formel wenigstens insofern keine allgemeine Gültigkeit besitzt, als sie die normale Phase des Kathodenfalles nicht darstellt. Nichtsdestoweniger habe ich die Beziehung zwischen Kathodenfall und Stromstärke einer erneuten Untersuchung unter Beobachtung jeder Vorsichtsmaßregel unterzogen. Hierüber soll weiter unten berichtet werden.

Über die Beziehung zwischen Kathodenfall und Temperatur liegen ebenfalls bereits Untersuchungen vor. Nach G. C. Schmidt⁴⁾ ist der normale Kathodenfall unabhängig von der Temperatur; die Grundfläche des negativen Glimmlichtes dehnt sich aus mit steigender Temperatur. Beide Resultate konnte ich ebenfalls bestätigen. G. C. Schmidt teilt dann weiter vier Messungsreihen von K , i -Werten mit, in denen die Temperatur in der Umgebung der Stromröhre 12, 93, 223 bez. 310° war; nach ihnen nimmt der Kathodenfall mit steigender Temperatur erst etwas ab, dann wieder langsam zu. Schmidt teilt zwar nicht ausdrücklich mit, ob sich die Zahlen auf kon-

1) N. Hehl, Dissertation, Erlangen 1902.

2) G. C. Schmidt, l. c. p. 634.

3) H. A. Wilson, Phil. Mag. 4. p. 609. 1902.

4) G. C. Schmidt, l. c. p. 638.

stanten Druck oder konstante Dichte des Gases beziehen. Da er indes nur einen einzigen Druck angibt, so beziehen sie sich wohl auf konstanten Druck. Nun aber ist zu bezweifeln, ob während der Zeit beanspruchenden vier Messungsreihen, in denen insgesamt 26 Ablesungen gemacht wurden, und während des noch längere Zeit beanspruchenden Erhitzens von 12 auf 310° der Gasdruck wirklich konstant geblieben ist. Jedenfalls fand ich nach einer anderen Methode eine andere Beziehung zwischen Kathodenfall und Temperatur.

Während G. C. Schmidt bei den besprochenen Messungen das ganze Gefäß des Glimmstromes durch einen Ofen von außen erhitze, hat neuerdings Cunningham¹⁾ die Kathode sekundär allein erhitzt. Diese war ein gitterförmig gebogener dünner Platindraht, gehalten von viermal so starken Zuleitungsdrähten. Indes dürften Cunninghams Messungen kaum eine sichere Grundlage für eine Aussage über die Abhängigkeit des Kathodenfalles von der Temperatur abgeben, da seine Versuchsbedingungen nicht rein waren. Einmal waren die Zuleitungsdrähte nicht in Glas gehüllt; bei kurzem Kathodendunkelraum konnten sie von Glimmlicht bedeckt werden, bei langem nicht. Sodann war die Rückseite des Drahtgitters, das mit seiner Ebene senkrecht zur Rohrachse stand, von der Glaswand nur so weit entfernt, daß sie sich wohl bei kurzem, aber nicht bei langem Dunkelraum mit Glimmlicht bedecken konnte. Endlich war die Sonde, die zur Messung des Kathodenfalles diente, der Kathode so nahe, daß sie bei niedrigen Drucken im Dunkelraum sich befinden mußte, so daß nur ein Teil des Kathodenfalles gemessen wurde.

Schon vor Cunningham wurden von mir Messungen²⁾ veröffentlicht, in denen die Kathode sekundär erhitzt wurde; aus ihnen war zu folgern, daß der Kathodenfall mit steigender Temperatur bis zur Hellrotglut zunahm, bei Weißglut aber abnahm.

§. 3. *Versuchsanordnung.* — Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung lediglich um den Kathodenfall handelte, so konnte die positive Lichtsäule gemißt werden. Es wurde darum in allen Versuchen die Anode der Kathode so nahe

1) J. A. Cunningham, Phil. Mag. 4. p. 684. 1903.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 235. 1900; 8. p. 840. 1902.

gebracht, daß bei den zur Untersuchung gelangenden Drucken die positive Lichtsäule ganz fehlte; die Anode war lediglich mit der Anodenschicht bedeckt und auch diese fehlte bei niedrigen Drucken, bei welchen das Ende der negativen Glimmschicht die Anode umhüllte. Dadurch werden zwei Vorteile erreicht. Einmal nimmt an der Bestimmung der Stromstärke nur der Kathodenfall teil, nicht auch die auf die positive Lichtsäule entfallende Spannungsdifferenz. Zweitens kann eben deswegen die Elektrodenspannung V hinreichend genau gleich dem Kathodenfall gesetzt werden; bezeichnet i die Stromstärke, E die äußere elektromotorische Kraft, r den außerhalb des Gases liegenden Ohmschen Widerstand, so gilt $i \cdot r = E - V = E - K$. Kann darum K nicht direkt bestimmt werden, sondern nur i , so läßt es sich graphisch (J. Stark, Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902. p. 180) leicht indirekt ermitteln.

Als Stromgefäße dienten große Glaskugeln von 1,5 Liter Inhalt; die drahtförmige Kathode war radial gestellt und drang bis zum Mittelpunkt vor; ihr gegenüber stand im gleichen Durchmesser kurz aus der Wand hervorragend die Anode; senkrecht zur Kathode tauchte in das Gefäß nach dem Mittelpunkt zielend eine Metallsonde, die bis auf 2 mm von einem Glasröhrchen umhüllt war.

Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie. Der Stromkreis war folgender: positiver Pol, Jodkadmiumwiderstand, Unterbrecher, Anode, Kathode, Telephon, Mikroampèremeter, Erde, negativer Pol.

Die Sonde war mit dem Knopf eines Braunschen Elektrometers verbunden und außerdem über einen Unterbrecher hinweg mit einem multizellularen Elektrometer; dieses diente zur Messung des Kathodenfalles bis 400 Volt, jenes zur Messung höherer Spannungen. Die Gehäuse der Elektrometer lagen an der Kathode.

Zur Messung der Stromstärke diente ein Spuleninstrument mit Spiralfedern und Zeigerablesung. Die Skala besitzt 200 Teilstriche, 1 Teilstrich bedeutet 0,000005 Amp.; durch Parallelschaltung eines Rheostaten lassen sich größere Stromstärken messen. Die Dämpfung des Instrumentes ist in vorzüglicher Weise so bemessen, daß sich der Zeiger ohne Schwingen und Kriechen momentan einstellt.

§ 4. *Gasfüllung.* — Es war meine Absicht, die Messungen in möglichst reinem Stickstoff auszuführen. Zu diesem Zweck wurde Stickstoff durch Erhitzen aus Ammoniumnitrit entwickelt, durch eine Lösung von Eisensulfat, durch zwei Flaschen mit alkalischer Pyrogallussäure, durch eine Flasche konzentrierter Schwefelsäure, über Phosphorpentoxyd in die luftleere Pumpe geleitet; hier wurde der Stickstoff nach der Warburgschen Methode von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit, bis an Platin der Kathodenfall auf 292 Volt herabsank.

Nun brachte es die Aufgabe der Untersuchung mit sich, daß lange und viele zeitraubende Messungsreihen hergestellt werden mußten. Diese mußten sich, um vergleichbar zu sein, alle auf die gleiche Gasfüllung beziehen. Nun aber stellte sich heraus, daß der auf die oben angegebene Art gereinigte Stickstoff nach einer längeren Messungsreihe wieder unrein geworden war, so daß diese verworfen werden mußte. Es mochte Sauerstoff oder Wasser von den Wänden, dem zur Abhaltung von Quecksilberdampf dienenden Kupfer oder Schwefel von selbst oder durch einen von der Strömung veranlaßten chemischen Prozeß frei geworden sein. Ich verlor viele Mühe und Zeit, meine ursprüngliche Absicht durchzuführen. Es gelang mir aber nicht, für genügend lange Zeit die Reinheit des Stickstoffs aufrecht zu halten.

Aus diesem Grunde entschloß ich mich von vornherein ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff zu verwenden, so daß während der langen Messungsreihen keine wesentliche Änderung der Art der Gasfüllung eintreten konnte. Die Gesetze, die für das Gasgemisch gelten, behalten ihre Richtigkeit im allgemeinen auch für die einzelnen Komponenten; nur die Konstanten werden andere. Die vorliegende Untersuchung hatte zudem nicht die Aufgabe, die Konstanten eines Gesetzes genau zu messen, sondern eine Erscheinung erst experimentell zu analysieren, die in ihr auftretenden Faktoren aufzusuchen und gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen ihnen zu ermitteln.

Es wurde also Luft als Gasfüllung verwendet, in der Nähe des Stromgefäßes wurde sie durch eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre trocken gehalten; außerdem diente ein zweites Phosphorpentoxydgefäß in der Nähe der Pumpe zur Trocknung der Luft.

Quecksilberdampf wurde von dem Stromgefäß durch eine mit Schwefel gefüllte Röhre fern gehalten; sie lag zwischen Gefäß und Pumpe; vor und hinter ihr lag je eine mit oxydfreien Kupferspänen gefüllte Röhre; außerdem sollte noch in der Nähe der Pumpe ein langer Pfropfen von dünnem, blankem Silberblech dem Quecksilberdampf den Weg versperren. Fett-dichtungen wurden durchweg vermieden.

Der Gasdruck wurde nach der bekannten Kompressionsmethode bestimmt (El. i. G. p. 18). Sämtliche Messungen wurden bei konstantem Gasdruck vorgenommen (vgl. § 5 Einfluß der Selbstevakuation). In einer Reihe von Messungen wurde die Kathode und damit das angrenzende Gas erwärmt. Um die dadurch bewirkte Drucksteigerung auf einen vernachlässigbaren Wert herabzudrücken, wurde das Stromgefäß in Kommunikation mit den angrenzenden weiten Pump- und Zusatzgefäßen gehalten; von einer störenden Gasentwicklung aus der glühenden Kathode ist in § 13 die Rede.

§ 5. *Fehlerquellen.* — Bei der Untersuchung des Kathodenfalls des Glimmstromes können eine Reihe von Fehlerquellen die Resultate unrein machen. Sie wurden aufgesucht und bei den hier mitgeteilten Messungen vermieden; es sind folgende.

Bei großem Kathodenfall kommt es leicht vor, daß ein Teil des Stromes durch das die Kathode umhüllende von dieser erwärmte Glas in das Vakuum übertritt, so daß die Oberfläche der Kathode vergrößert erscheint. Berührt ferner die Kathode das Glas da, wo es aus diesem hervortritt, und unterliegt die Kathode der Zerstäubung, so belegt sich das Glas mit Metall, und da die Belegung Kontakt mit der Kathode hat, so kann das negative Glimmlicht auch aus diesem Grunde über das Glas sich ausdehnen. Die störende sekundäre Vergrößerung der Kathodenoberfläche läßt sich auf folgende Weise vermeiden. Man be-

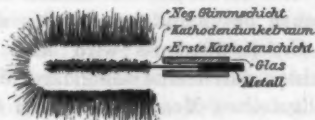


Fig. 1.

festigt die drahtförmige Kathode, wie Fig. 1 zeigt, vorne in der Achse eines dickeren Drahtes von Kupfer oder Messing. Über diesen letzteren und den Anfang des ersteren schiebt man ein dickwandiges (1,5—2 mm) Glasrohr, so daß

zwischen diesem und der aus ihr hervorragenden Kathode keine Berührung vorhanden bleibt. Durch entsprechende Wahl der Dicke des Haltedrahtes macht man den Abstand zwischen Kathode und umhüllendem Glasrohr etwa gleich 0,5 mm. Solange dann der Kathodendunkelraum länger als 0,5 mm ist, kann auf der im Innern des Glasrohres liegenden Fläche das negative Glimmlicht sich nicht ausbilden. Die Kathode kann keinen Kontakt mit dem Zerstäubungsbeleg erhalten; das umhüllende Glasrohr wird nur wenig warm.

Die Stromdichte an der Kathode fällt von ihrem größten Wert zu Null am Rande der Kathode nicht unmittelbar ab, sondern auf einer längeren Strecke. Diese ist um so größer, die Grundfläche zieht sich also um so weiter vor dem begrenzenden Glas zurück, je tiefer der Gasdruck sinkt. Damit nun in die Verkettung von Kathodenfall, Stromstärke und Gasdruck jene Erscheinung nicht störend hereinspielt, hat man sie zurückzudrängen. Die durch sie herbeigeführte Verringerung der Grundfläche des Glimmlichtes ist um so größer, je größer das Verhältnis von Grenzlinie zwischen Glas und Metall und freier Oberfläche der Kathode ist. Am größten ist sie bei einer Scheibenkathode, die normal zur Rohrachse gestellt am Rande von der Glaswand begrenzt ist (vgl. nächste Abhandlung, Fig. 2). Am kleinsten ist sie bei einer langen Drahtkathode, die in einem Glasrohr steckt (Fig. 1). Die hier mitgeteilten Messungen beziehen sich alle auf Drahtkathoden.

Tritt ein fester Körper so nahe an die Kathode heran, daß er bei wachsender Länge des Kathodendunkelraumes in diesen hineinragt, so verhindert er an seinem Orte das Entstehen der negativen Glimmschicht und damit auch das Entstehen des parallelen Stückes der ersten Kathodenschicht (El. i. G., p. 69). Es wird also die Grundfläche des Glimmlichtes durch eine sekundäre Wirkung kleiner. Bei den hier mitgeteilten Messungen waren Glaswand und Sonde der Kathode so ferne, daß sie nie vom Dunkelraum erreicht wurden.

Eine wichtige Bedingung für reine Messungen des Kathodenfalles ist Homogenität der Kathodenoberfläche. An verschiedenen Metallen ist nämlich nicht bloß der normale Kathodenfall, sondern auch die normale Stromdichte und darum auch der abnormale Kathodenfall verschieden groß. Besteht

die Kathode aus zwei Metallen, so bildet sich das negative Glimmlicht erst an dem Metall mit dem kleineren normalen Kathodenfall aus; der Kathodenfall ist erst normal, wird mit steigender Stromstärke abnormal, wenn das eine Metall ganz mit Glimmlicht bedeckt ist. Ist er gleich dem normalen Wert an dem zweiten Metall geworden, so bleibt er wieder normal, bis auch dessen Oberfläche ganz mit Glimmlicht bedeckt ist. Bevor darum eine Kathode in dem Stromgefäß befestigt wird, muß sie nach Tunlichkeit mechanisch oder chemisch oberflächlich gereinigt werden. Ist der Kathodendunkelraum an verschiedenen Stellen ihrer Oberfläche verschieden lang, so ist das ein Zeichen dafür, daß diese nicht rein ist. Die Kathode darf dann nicht zu Messungen verwendet werden. Besonders wenig geeignet für exakte Messungen ist käufliches Aluminium als Kathodenmetall; es birgt vor allem Alkalien in sich, welche den Kathodenfall und die Stromdichte besonders stark verändern. Die unregelmäßig aus ihm hervorbrechenden gelben Fünkchen entsprechen sehr hoher Stromdichte an kleinen unreinen Stellen. Beschickt man Aluminium erst mit sehr hoher Stromdichte und mißt man unmittelbar darauf den normalen Kathodenfall bei normaler Stromdichte, so findet man, offenbar infolge einer chemischen Änderung, für diesen einen kleineren Wert als bei anderer Vorgeschichte. Für die hier mitgeteilten Messungen diente ausschließlich Platin als Kathodenmetall.

Eine weitere Bedingung für reine Messungen ist Stetigkeit des Stromes. Kleine Stromschwankungen sind zulässig; ist dagegen das Telephon laut oder gibt es gar einen Ton von bestimmter Höhe von sich, so zeigt das Elektrometer einen unbrauchbaren Mittelwert des Kathodenfalles an.

Endlich muß während einer Messungsreihe, deren Werte Äquikonstant im Gasdruck sein sollen, dieser auch wirklich konstant bleiben. Nun erniedrigt der Glimmstrom durch eine noch nicht klar gestellte Wirkung (El. i. G., p. 499) von selbst den Gasdruck, indem er proportional seiner Stärke Gas bindet. Diese Selbstevakuierung kann sich um so bemerkbarer machen, je kleiner die Gasmenge in der Stromröhre und den mit dieser kommunizierenden Gefäßen ist. Ist die Stromröhre klein, so schaltet man an sie noch ein größeres Gefäß an, so daß jene Gasmenge groß wird. Bei den hier mitgeteilten Messungen

war dem verdünnten Gas ein großer Raum gegeben; bei den im Abschnitt III mitgeteilten Messungen war an das 1 Liter haltende Stromgefäß ein zweites gleich großes Gefäß angeschaltet, so daß das verdünnte Gas in diesen und den Gefäßen der Pumpe einen Spielraum von etwa 4 Liter hatte. Selbst während langer Messungsreihen konnte darum die Selbstevakuierung den Gasdruck nicht verändern. Zudem wurde immer durch zyklische Variation der Messungen die Konstanz des Druckes konstatiert.

§ 6. *Messung der Temperatur der Kathode.* — In einem Teil der Messungen sollte die Temperatur der Kathode und

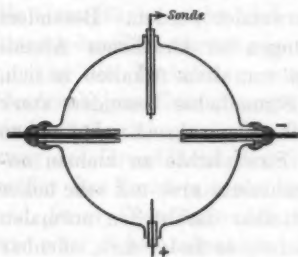


Fig. 2.

der anliegenden Gasschicht bestimmt oder sekundär geändert werden. Dies geschah in folgender Weise. Die Fig. 2 zeigt als Kathode einen Platindraht, der an seinen Enden in dickem Kupferdraht hartgelötet war. Über die kupfernen Haltedrähte waren dicke Glasröhrchen geschoben, diese waren in Ansatzröhrchen fest gekittet. Der Platindraht diente als Kathode

des Glimmstromes, von dem einen Ende lief dieser zu Telefon, Mikroampèremeter, Erde, negativen Pol. Außerdem war der Platindraht noch in folgenden Stromkreis eingeschaltet: Platindraht, Akkumulatorenbatterie von 10 Volt, Starkstromwiderstand, Präzisionsampèremeter, Unterbrecher, Platindraht. An die Enden des letzteren war außerdem parallel zu ihm ein Präzisionsmillivoltmeter gelegt. So konnte sowohl die Stärke J des aus der Akkumulatorenbatterie unabhängig vom Glimmstrom durch den Draht gesandten Stromes gemessen werden, wie die auf dem Draht liegende Spannungsdifferenz $V = J \cdot r$. Aus der Widerstandszunahme konnte die Temperaturzunahme (Zimmertemperatur 20°) nach der Formel berechnet werden $t = (r - r_{20}) / \alpha \cdot r_{20}$; der Temperaturkoeffizient wurde für das verwendete Platin zu 0,00287 bestimmt.

r_{20} wurde ermittelt, indem bei offenem Glimmstrom der Platindraht sekundär nur mit einem schwachen Strom J be-

schickt wurde, welcher ihn nicht merklich erwärmte. Wurde dann der Glimmstrom geschlossen, während J unverändert erhalten wurde, so wurde V und damit r infolge der Erwärmung durch den Glimmstrom größer. Aus der Zunahme konnte die von dem Glimmstrom allein hervorgebrachte Temperaturerhöhung bestimmt werden.

Durch Erhöhung der Stromstärke J konnte außerdem die Temperatur des Drahtes beliebig erhöht und gleichzeitig gemessen werden, sowohl bei offenem wie bei geschlossenem Glimmstrom.

Die Schwächen der angewendeten Methode liegen auf der Hand. Erstens gibt sie nur die Temperatur des Gases in unmittelbarer Nähe des Drahtes an. Zweitens liefert sie lediglich eine mittlere Temperatur des Drahtes; dieser ist in seiner Mitte am wärmsten, von da nimmt nach seinen Enden die Temperatur auf die Zimmertemperatur der Kupferdrähte ab. Diesen Schwächen stehen indes die Vorteile gegenüber, daß die Temperatur der Kathode und des anliegenden Gases auf hohe Werte gebracht und schnell hergestellt und bestimmt werden kann.

II. Einfluß der Temperatur auf den kathodischen Teil des Glimmstromes.

§ 7. *Theoretisches.* — An der Kathode des Glimmstromes gilt das Ohmsche Gesetz nicht¹⁾; die kinetische Energie der Ionen kommt nicht als Wärme des Leiters da zum Vorschein, wo sie vom Spannungsabfall erzeugt wurde. Sowohl die positiven wie die negativen Ionen (Kanal- und Kathodenstrahlen) durchlaufen zum größten Teil den Kathodendunkelraum frei, indem sie aus dem Kathodenfall eine große kinetische Energie gewinnen. Die negativen tragen diese in die negative Glimmschicht und ionisieren und erwärmen hier das Gas; die positiven Ionen tragen sie in die erste Kathodenschicht und erwärmen und ionisieren ihrerseits hier das Gas; zum Teil treffen sie auch die Kathodenoberfläche, ohne zuvor auf ein neutrales Gasmolekül gestoßen zu sein.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 932. 1902.

Die erste Kathodenschicht und die Kathodenoberfläche werden also durch die positiven Ionen oder Kanalstrahlen erwärmt, welche ausgehend von der negativen Glimmschicht den Kathodenfall K durchlaufen haben. Ist J_p ihre Stromstärke, so ist die Erwärmung der Kathode um so größer, je größer die elektrische Arbeit an den positiven Ionen $K \cdot J_p$ ist. Die negative Glimmschicht nimmt analog eine um so höhere Temperatur an, je größer die an den negativen Ionen (Kathodenstrahlen) geleistete Arbeit $K \cdot J_n$ ist. Durch die feste Begrenzung durch die Kathodenoberfläche werden die positiven Ionen gezwungen, an ihr Halt zu machen und ihre kinetische Energie in dem beschränkten Raume der ersten Kathodenschicht abzugeben. Die negativen Ionen teilen dagegen ihre Energie einem um so größeren Volumen Gases mit, je weiter sie in dieses vorzudringen vermögen, je niedriger also der Gasdruck ist; desto niedriger wird dann auch die Temperatur der negativen Glimmschicht. So versteht man, daß in der ersten Kathodenschicht der Glimmstrom die höchste Temperatur hervorbringt, daß sie von da weg in die negative Glimmschicht hinein nach dem dunklen Zwischenraum zu abnehmen muß, wie es in der Tat R. W. Wood¹⁾ experimentell gefunden hat.

In einer bereits erwähnten Mitteilung habe ich unter Annahme konstanter Temperatur für den Kathodenfall K des Glimmstromes folgende Formel angegeben:

$$K = K_n + \frac{k'}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha' \cdot p \cdot f)^{1/2}$$

(K_n normaler Kathodenfall, p Gasdruck, i Stromstärke, f Grundfläche des negativen Glimmlichtes, k' und α' Konstanten). Diese Formel sei vorderhand wenigstens als annähernd richtig und als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen genommen.

K_n ist, wie bereits G. C. Schmidt fand und wie ich neuerdings konstatierte, unabhängig von der Temperatur. Ist die Temperatur von Einfluß auf den abnormalen Kathodenfall, so kann sie bei konstantem Gasdruck an zwei Punkten seines Gesetzes auftreten; sie kann in der Konstante k' und in der Konstante α' enthalten sein.

1) R. W. Wood, Wied. Ann. 59. p. 243. 1896.

§ 8. *Temperatur der Kathode infolge Selbsterwärmung.* — Die folgenden Messungen zeigen, wie der Glimmstrom von selbst ohne äußeres Zutun seine Kathode erwärmt. Sie besitzen natürlich keine allgemeine Gültigkeit für jede Kathode, da deren Temperatur von ihren Dimensionen, ihrem thermischen Leitvermögen und der Temperatur der Umgebung mitbestimmt wird.

Bei den Messungen der nachstehenden Tabelle (p Druck in Millimetern, i Stromstärke in Mikroampère, t Temperatur,

p	i	t
1,18	410	24
1,85	888	54
2,96	1200	80
4,90	2500	130
10,05	5746	232
13,62	8023	280

bezogen auf 20°) war zwar die ganze Kathode mit Glimmlight bedeckt, der Kathodenfall war aber normal, die Stromdichte also ebenfalls. In der

Fig. 3 ist links als Ordinate die Stromstärke — ihr proportional ist die Stromdichte — ange-
tragen, rechts die Temperaturzunahme der Kathode über die Temperatur der Umgebung (20°).

Wie man sieht, nimmt mit wachsendem Gasdruck sowohl die normale Stromdichte als die Temperatur in der Grundfläche des negativen Glimmlichtes zu, diese jedoch langsamer als jene. Daß in den Mes-

sungen die normale Stromdichte nicht genau proportional dem Gasdruck ist, rührt her von der oben besprochenen Ver-

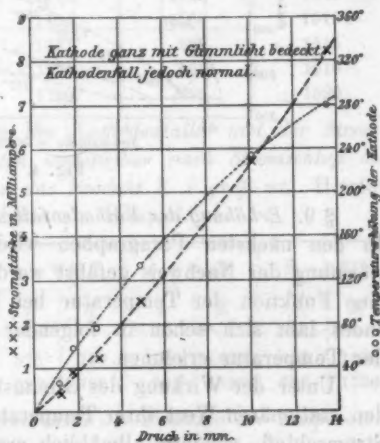


Fig. 3.

kleinerung der Grundfläche des Glimmlichtes bei niedrigem Gasdruck.

Bei den Messungen, die in der Fig. 4 graphisch mitgeteilt sind, war der Kathodenfall abnormal. Angetragen ist als Abszisse die Stromstärke, als Ordinate der Kathodenfall; zu jedem beobachteten Punkt der K, i -Kurven ist die zugehörige Temperatur der Kathode beigeschrieben, die sie allein unter der Wirkung des Glimmstromes ohne sekundäre Erwärmung annahm. Die rechteckige Fläche K, i stellt die im Kathodendunkelraum geleistete elektrische Arbeit dar. Wie man sieht, erwärmt der Glimmstrom seine Kathode von selbst auf eine um so höhere Temperatur, je größer K, i ist.

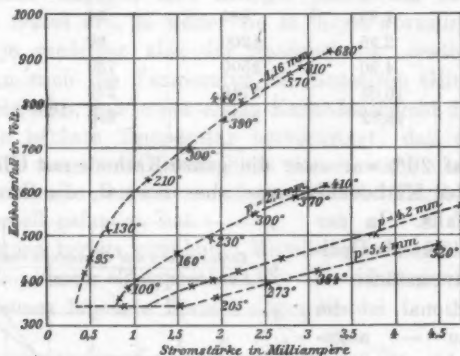


Fig. 4.

§ 9. Erhöhung des Kathodenfalles durch Selbsterwärmung.

In den nächsten Paragraphen wird mittels sekundärer Erwärmung der Nachweis geführt werden, daß der Kathodenfall eine Funktion der Temperatur bei konstantem Gasdruck ist. Indes läßt sich schon in folgender Erscheinung der Einfluß der Temperatur erkennen.

Unter der Wirkung des Glimmstromes nimmt die Kathode den stationären Wert ihrer Temperatur nicht unmittelbar nach Stromschluß, sondern allmählich erst eine beobachtbare Zeit danach an. Ist der Kathodenfall eine Funktion der Temperatur, so kann er unmittelbar nach Stromschluß nicht sofort konstant sein, sondern muß sich eine kurze Zeit lang mit

der Temperatur der Kathode verändern. Analoges gilt für die Stromstärke.

Nun ergibt die Beobachtung folgendes. Bei größeren Werten des Produktes aus Kathodenfall und Stromstärke nimmt diese letztere erst einen maximalen Wert an, geht dann erst schnell, dann immer langsamer zurück, um darauf konstant zu werden. Gemäß der oben besprochenen Gleichung $i \cdot r = E - K$ läßt sich für den Kathodenfall ein analoges Verhalten, eine kurzwährende Zunahme nach Stromschluß folgern. Die nachstehende Tabelle (Stromstärke i in Mikroampère) gibt ein Beispiel für diese Erscheinung. Sie erklärt sich offenbar aus der allmählichen Temperaturänderung der Kathode. Wir können daraus schließen, daß der Glimmstrom seinen Kathodenfall durch Erwärmung der Kathode von selbst erhöht.

Zeit in Sek.	$p = 0,0709$		$p = 0,1277$	
	i	K	i	K
0	825	1695	1085	1470
15	745	1718	1020	1500
30	730	1724	1006	1510
45	724	1727	999	1515
60	723	1729	996	1518
75	722	1730	995	1520

Die stationären Werte des Kathodenfalles und der Stromstärke sind von den Werten unmittelbar nach Stromschluß beträchtlich verschieden, wenn das Produkt $K \cdot i$ groß ist. Hierfür gibt die nachstehende Tabelle ein Beispiel.

	$p = 0,715$		$p = 0,313$		$p = 0,128$		$p = 0,071$	
	i	K	i	K	i	K	i	K
Nach Schluß	2598	860	575	790	1085	1470	825	1695
Stationär	2370	945	520	760	995	1520	722	1730

§ 10. Die normale Stromdichte als Funktion der Temperatur.

— Für die normale Stromdichte j_n gilt in Luft $j_n = \alpha' \cdot p$. Bei konstantem Gasdruck und vollständiger Bedeckung der Kathode wächst die Grundfläche des negativen Glimmlichtes, wenn die Temperatur der Kathode erhöht wird. Da gleich-

zeitig die Stromstärke konstant bleibt, so folgt, daß die normale Stromdichte abnimmt, wenn die Temperatur steigt.

Läßt man das negative Glimmlicht die ganze Oberfläche bedecken, hält aber gleichzeitig den Kathodenfall auf seinem normalen Wert, so darf man die normale Stromdichte proportional der Stromstärke setzen. Diese Voraussetzung war bei den in den nachstehenden Tabellen mitgeteilten Messungen erfüllt. Die Temperatur der Kathode wurde auf die oben angegebene Weise sekundär geändert und gemessen. Der Druck wurde einmal bei kalter Kathode bestimmt, sodann bei der höchsten Temperatur einer jeden Reihe; im letzten Fall ergab er sich merklich größer, diese Druckerhöhung rührt in zweiter Linie her von der Temperaturerhöhung des Gases im Stromgefäß; in erster Linie von einer Gasentwicklung aus der heißen Kathode (vgl. § 13).

Die Temperatur t ist vom Eispunkt ab gerechnet, i ist in Mikroampère gegeben.

$p = 0,411 (0,430)$		$p = 1,48 (1,51)$		$p = 2,35 (2,52)$		$p = 4,17 (4,42)$	
t	i	t	i	t	i	t	i
32	470	67	1205	126	2535	169	3766
92	410	109	1017	160	2187	194	3402
220	320	203	909	232	1944	287	3102
365	290	335	673	322	1620	398	2754
505	270	462	610	453	1579	445	2718
611	260	573	563	556	1498	556	2592

In der Fig. 5 sind diese Messungen in Kurven angetragen; Fig. 6 gibt die zwei ersten Messungsreihen in günstigerem Maßstabe wieder. An dem Anfang einer jeden Kurve ist der Gasdruck bei kalter Kathode, an dem Ende der Druck eingetragen, welcher während der Bestimmung des letzten Kurvenpunktes herrschte.

Wie man sieht, nimmt die normale Dichte des Glimmstromes an der Kathode mit steigender Temperatur der letzteren erst schnell, dann langsamer ab. Wegen der bereits erwähnten Schwächen der Methode die Temperatur herzustellen und zu messen, können die Kurven nicht genau die Beziehung zwischen Strom-

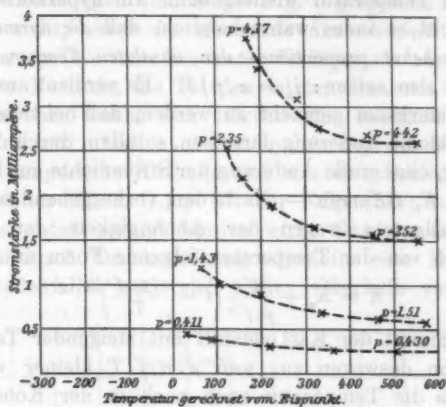


Fig. 5.

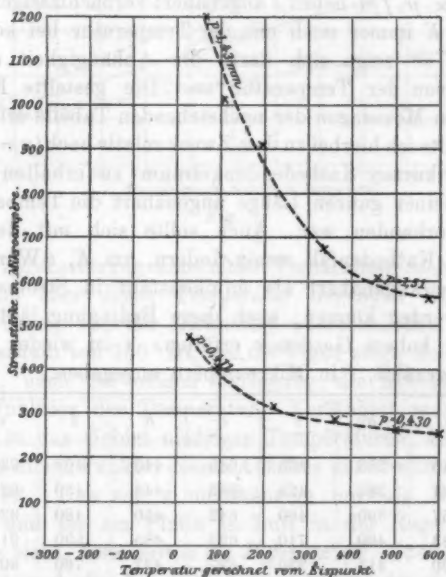


Fig. 6.

stärke und Temperatur wiedergeben. Ihr hyperbolischer Charakter macht es indes wahrscheinlich, daß die normale Stromdichte umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T ist. Man kann also setzen: $j_n = \kappa \cdot p / T$. Es verdient ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht zu werden, daß bei tiefer Temperatur eine kleine Änderung derselben, so allein durch die Selbsterwärmung, eine große Änderung der Stromdichte zur Folge hat.

§ 11. K , t -Kurven. — Nach dem vorhergehenden muß das Kathodenfallgesetz wegen der Abhängigkeit der normalen Stromdichte von der Temperatur folgende Form annehmen:

$$K = K_n + \frac{k'}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{\kappa \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}.$$

Demnach nimmt der Kathodenfall mit steigender Temperatur allein schon deswegen zu, weil $\kappa \cdot p \cdot f / T$ kleiner wird. Es kann indes die Temperatur auch noch in der Konstanten k' enthalten sein. Um dies zu untersuchen, hat man die Stromdichte vielmals über ihren normalen Wert zu erhöhen; dann kann man $\kappa \cdot p \cdot f / T$ neben i angenähert vernachlässigen; ändert sich dann K immer noch mit der Temperatur bei konstantem Gasdruck, so zeigt sich darin die Abhängigkeit der Konstante k' von der Temperatur an. Die gestellte Forderung war bei den Messungen der nachstehenden Tabelle erfüllt. Den Druck wählte ich hierbei zu dem Zweck relativ hoch ($p = 1,18$ mm), um einen kurzen Kathodendunkelraum zu erhalten, so daß noch auf seiner ganzen Länge angenähert die Temperatur der Kathode vorhanden war. Auch sollte sich mit der Stromstärke der Kathodenfall wenig ändern, um K , t -Werte zu erhalten, die angenähert als äquikonstant in Stromstärke genommen werden können; auch diese Bedingung läßt sich nur bei relativ hohem Gasdruck erfüllen. t ist wieder vom Eispunkt ab gezählt, i in Mikroampère angegeben.

t	i	K	t	i	K	t	i	K
305	345	383	400	645	440	400	930	485
310	341	385	425	643	443	430	926	492
370	337	390	460	642	450	480	920	500
450	333	400	710	633	485	590	911	520
660	330	415	930	627	497	760	902	545
927	330	430	—	—	—	935	898	560
1070	330	435	1120	625	500	1120	898	560

Diese Messungen sind in der Fig. 7 graphisch angetragen. Wie man sieht, nimmt der *abnormale Kathodenfall mit steigender Temperatur bei sonst konstanten Verhältnissen zu*. Bei Hellrotglut der Kathode, die bei den letzten Punkten der Kurven vorhanden war, macht sich störend eine sekundäre Wirkung geltend; es tritt nämlich einmal Ionisierung des Gases durch die hoch temperierte Kathode auf, was eine Erniedrigung des Kathodenfalles (El. i. G., p. 47) zur Folge hat; sodann wird auch, wie unten gezeigt werden wird, Gas aus der Kathode frei, was durch Druckerhöhung ebenfalls eine Erniedrigung des Kathodenfalles nach sich zieht. Oberhalb von 750° ist

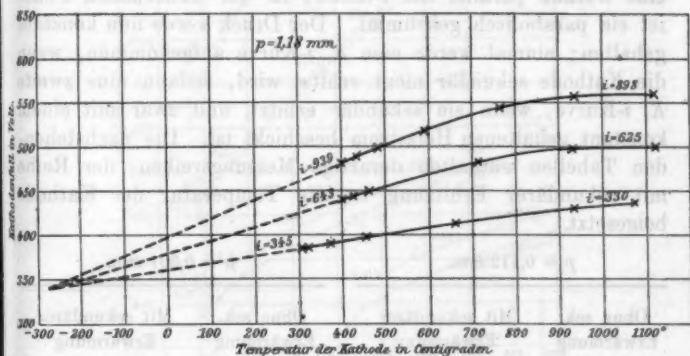


Fig. 7.

also die Voraussetzung konstanter Verhältnisse nicht mehr gewahrt, die über dieser Temperatur liegenden Kurvenstücke sind als unrein von der Diskussion auszuschließen.

Unterhalb von 750° ist, wie die Figur zeigt, der Kathodenfall oder, nach der obigen Darlegung, die Konstante K eine lineare Funktion der Temperatur. Verlängert man die K , t -Geraden in das Gebiet niedriger Temperaturen, so schneiden sie sich in einem Punkte, dessen Abszisse der absolute Nullpunkt (-273) ist. Der von t unabhängige normale Kathodenfall K_n war und ist am Platin in Luft in der Regel 340 Volt. Wie man sieht, kann darum die Differenz $(K - 340) = K - K_n$ und damit auch die Konstante k proportional der absoluten Temperatur T gesetzt werden.

Das Gesetz des Kathodenfalles des Glimmstromes nimmt darum bei Einführung der absoluten Temperatur als einer Variablen nach den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung die Form an:

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{x \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}.$$

§ 12. Veränderung der K , i -Kurven durch sekundäre Erwärmung. — Gemäß der Formel

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{x \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}$$

ist die K , i -Kurve in der Phase des normalen Kathodenfalles eine Gerade parallel der i -Achse, in der abnormalen Phase ist sie parabolisch gekrümmt. Der Druck werde nun konstant gehalten; einmal werde eine K , i -Kurve aufgenommen, wenn die Kathode sekundär nicht erhitzt wird, sodann eine zweite K , i -Kurve, wenn sie sekundär erhitzt, und zwar mit einem konstant gehaltenen Heizstrom beschickt ist. Die nachstehenden Tabellen enthalten derartige Messungsreihen; der Reihe mit sekundärer Erhitzung ist die Temperatur der Kathode beigesetzt.

$p = 0,112 \text{ mm.}$

Ohne sek. Erwärmung		Mit sekundärer Erwärmung		
i	K	i	K	t
85	595	88	620	525
118	650	112	670	535
167	715	165	730	546
370	915	365	940	578
497	1040	486	1045	610
607	1185	594	1145	624
687	1190	672	1200	637
1189	1450	1180	1500	722
1408	1630	1421	1500	764

$p = 0,301 \text{ mm.}$

Ohne sek. Erwärmung		Mit sekundärer Erwärmung		
i	K	i	K	t
95	380	93	430	430
127	410	125	450	436
190	460	185	500	444
450	590	437	620	471
624	670	608	695	493
775	720	737	745	515
888	770	877	795	538
1897	1140	1897	1140	672
2551	1335	2567	1320	767

In der Fig. 8 sind die vorstehenden Messungsreihen und zwei andere graphisch angetragen. Fig. 9 gibt ebenfalls zwei Messungsreihen von der bezeichneten Art wieder. Die Kurven mit Strichelung sind K , i -Kurven ohne sekundäre Erhitzung,

diejenigen mit Punktierung solche mit sekundärer Erhitzung. Den beobachteten Punkten der letzteren sind die zugehörigen Tem-

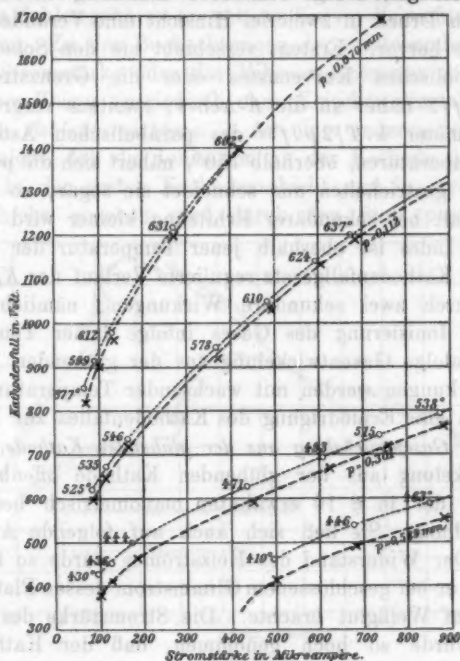


Fig. 8.

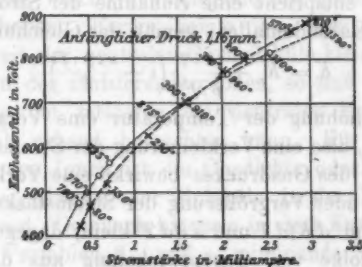


Fig. 9.

peraturen beigezeichnet; in Fig. 9 ist auch die Kurve ohne Erhitzung mit den Angaben der Temperatur der Kathode ausgestattet.

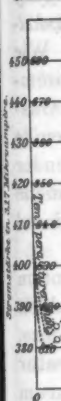
Wie man sieht, und wie man nach der obigen Formel zu erwarten hat, bringt sekundäre Erhitzung des Gases bei konstantem Druck in zweierlei Hinsicht eine Veränderung der K, i -Kurve hervor. Erstens verschiebt sie den Scheitelpunkt des parabolischen Kurvenastes oder die Grenzstromstärke $i_0 = \kappa \cdot p \cdot f / T$ näher an die K -Achse; zweitens vergrößert sie den Parameter $k \cdot T / 2 p \cdot f^{1/2}$ des parabolischen Astes. Bei hohen Temperaturen, oberhalb 750° , nähert sich die punktierte Kurve der gestrichelten und schneidet sie sogar, so daß der Kathodenfall bei sekundärer Erhitzung kleiner wird als ohne dieselbe. Indes ist oberhalb jener Temperatur der von dem gegebenen Kathodenfallgesetz regulierte Verlauf der K, i -Kurve gestört durch zwei sekundäre Wirkungen; nämlich erstens durch die Ionisierung des Gases infolge hoher Temperatur, zweitens infolge Gasentwicklung aus der glühenden Kathode. Beide Wirkungen werden mit wachsender Temperatur stärker und haben eine Erniedrigung des Kathodenfalles zur Folge.

§ 13. *Gasentwicklung aus der glühenden Kathode.* — Eine Gasentwicklung aus der glühenden Kathode offenbart sich bereits in der in § 10 erwähnten manometrisch bestimmten Druckerhöhung. Sie ließ sich auch auf folgende Art nachweisen. Der Widerstand des Heizstromes wurde so klein gewählt, daß er bei geschlossenem Glimmstrom dessen Platindrathkathode auf Weißglut brachte. Die Stromstärke des Glimmstromes wurde so hoch genommen, daß der Kathodenfall abnormal war. Gemäß der Gleichung $i \cdot r = E - K$ oder $r \cdot di = -dK$ entspricht eine Zunahme der Stromstärke einer Abnahme des Kathodenfalles; gemäß der Gleichung

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{\kappa \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}$$

bringt eine Erhöhung der Temperatur eine Vergrößerung des Kathodenfalles, also eine Verkleinerung der Stromstärke hervor; eine Erhöhung des Gasdruckes bewirkt eine Verkleinerung des Kathodenfalles oder Vergrößerung der Stromstärke. Bei hoher Temperatur sind dK/dT und di/dT klein, dagegen ändert sich der Druck infolge von Gasentwicklung aus der glühenden Kathode beträchtlich. Schließt man den Heizstrom bei geschlossenem Glimmstrom, so steigt die Temperatur und unterhalb von 800° überwiegt ihr Einfluß auf K und i , darüber aber

der E
den K
stehen
zur o
nur d
sich d
ich d
strom
Glimm



nega
durch
Ges
mit
der
Hell
der
Mol
aus
nur

der Einfluß der Gasentwicklung. Diese Verhältnisse sind aus den Kurven der Fig. 10 zu ersehen. Die links von der i -Achse stehenden Zahlen gehören zur unteren Kurve, die rechtsstehenden zur oberen. Zu den Beobachtungen der vorstehenden Art war nur die Stromstärke oder das Mikroampèremeter geeignet, da sich dessen Zeiger aperiodisch ohne Kriechen einstellte.

§ 14. *Schlußbetrachtung.* — An einer anderen Stelle¹⁾ habe ich dargelegt, daß die Ionisation an der Kathode des Glimmstromes in der ersten Kathodenschicht und in der negativen Glimmschicht gegeben wird durch den Stoß positiver und

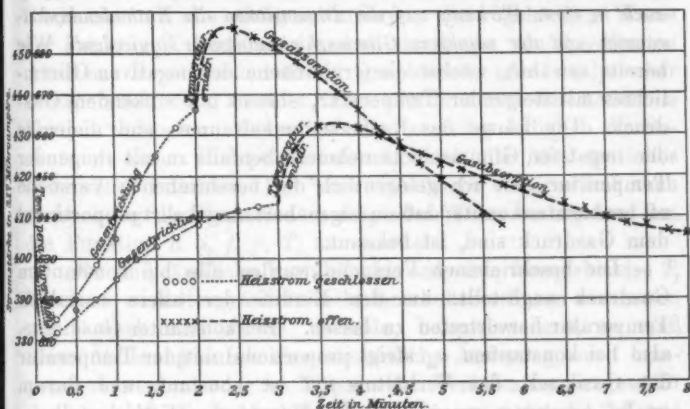


Fig. 10.

negativer Ionen, welche den Kathodenfall ganz oder teilweise durchlaufen haben. Ferner zeigte ich, daß die thermische Geschwindigkeit der neutralen Gasmoleküle klein ist verglichen mit derjenigen der ionisierenden Ionen, so daß man bezüglich der Bewegung der letzteren die neutralen Moleküle bis zur Hellrotglut als ruhend betrachten kann. Für die Bewegung der ionisierenden Ionen ist die Gasdichte oder die spezifische Molekülzahl n_m (Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit) ausschlaggebend. Demnach hat man in dem Kathodenfallgesetz nur die drei Variablen K , i und n_m miteinander zu verknüpfen:

$$K = K_n + \frac{k'}{n_m \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot n_m \cdot f)^{1/2}.$$

¹⁾ J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 432. 1902.

Für n_m kann man Druck (p) und absolute Temperatur (T) einführen gemäß der Gleichung $p = \alpha'' \cdot n_m \cdot T$. Man erhält so:

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{\alpha \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2},$$

also genau die Beziehung, die auf rein experimentellem Wege gefunden wurde.

Für den Kathodenfall des Glimmstromes sind nach Theorie und Experiment Temperaturerniedrigung und Druckerniedrigung einander äquivalent, wenn sie an der Kathode die gleiche spezifische Molekühlzahl herstellen. Sie sind unter dieser Bedingung auch in ihrer Wirkung auf die Dimensionen des Kathodendunkelraumes und der negativen Glimmschicht einander äquivalent. Wie bereits erwähnt, wächst die Grundfläche des negativen Glimmlichtes mit steigender Temperatur, ebenso mit sinkendem Gasdruck. Die Länge des Kathodendunkelraumes und diejenige der negativen Glimmschicht nehmen ebenfalls zu mit steigender Temperatur, wie ich gelegentlich der beschriebenen Versuche oft beobachten konnte; daß sie angenähert umgekehrt proportional dem Gasdruck sind, ist bekannt.

Die beschriebenen Versuche wurden alle bei konstantem Gasdruck angestellt, um den Einfluß der allein variablen Temperatur hervortreten zu lassen. Bei konstanter Gasdichte, also bei konstantem n_m steigt proportional mit der Temperatur der Gasdruck, das Verhältnis p/T ist konstant, und darum ist bei konstanter spezifischer Molekühlzahl der Kathodenfall des Glimmstromes unabhängig von der Temperatur.

III. Der Kathodenfall als Funktion der Stromstärke und des Druckes.

§ 15. *Die Äquikonstanz.* — Auf Grund früherer Messungen wurde folgende Formel für den Kathodenfall des Glimmstromes aufgestellt:

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2};$$

hierbei wurde die Temperatur als konstant vorausgesetzt. Ausgehend von dieser Formel wurde im vorhergehenden Abschnitt die Abhängigkeit des Kathodenfalles von der Temperatur ermittelt und dem Kathodenfallgesetz folgende erweiterte Form gegeben:

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{\alpha \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}.$$

Es erübrigt, die in dieser Formel gegebene Beziehung zwischen Kathodenfall, Stromstärke und Gasdruck neu zu prüfen.

Ist eine physikalische GröÙe K eine Funktion mehrerer Variablen, so ist die erste Aufgabe der experimentellen Untersuchung, sämtliche K bestimmende Variablen zu ermitteln; das sind in unserem Falle i , p , f , T ; wie die nächste Abhandlung zeigen wird, ist hierzu auch noch die magnetische Feldstärke H zu rechnen.

Man kann nun weiter für spezielle Verhältnisse die physikalische Erscheinung verwirklichen, eine Variable i ohne Rücksicht auf die übrigen variieren, die zugehörigen Werte der Funktion K bestimmen und so eine Reihe von K , i -Werten erhalten. Diese kann man in graphischer oder analytischer Interpolation stetig zu einer Kurve oder in einer mathematischen Formel verbinden. Diese hat aber zunächst lediglich die Bedeutung einer Interpolationsformel und nur ein spezielles technisches Interesse. Die wissenschaftliche Analyse hat nach Aufsuchung der Variablen in folgender Weise vorzugehen, um die Funktion $K(i, f, p, T)$ zu ermitteln.

Es sind sämtliche Variablen bis auf eine, beispielsweise T , konstant zu halten; ändert sich ohne äußeres Zutun zusammen mit T noch eine zweite Variable, beispielsweise i , so muß diese Änderung durch eine absichtliche Änderung von i kompensiert werden oder es müssen die Verhältnisse so gewählt werden, daß die ungewollte Änderung von i die K , T -Kurve nicht erheblich stören kann. Auf diese Weise gewinnt man dann eine Reihe von K , T -Werten, die äquikonstant in i , p und f sind. In den K , T -Kurven treten i , p und f als Parameter auf; es sind für weit auseinanderliegende Werte dieser Parameter die zugehörigen K , T -Kurven zu konstruieren, um eine allgemein gültige Beziehung zwischen K und T zu gewinnen.

Um die Beziehung zwischen K und i aufzufinden, sind Messungsreihen von K , i -Werten anzustellen, die äquikonstant in p , f und T sind.

§ 16. K , i -Kurven. — Die Messungsreihen, die man erhält, wenn man i variiert und die zugehörigen K -Werte mißt, sind nicht äquikonstant in der Temperatur. Denn wie in § 8 dargelegt wurde, erhöht der Glimmstrom von selbst die Temperatur an der Kathode. Die nachstehenden Messungsreihen

wurden ohne Rücksicht auf die Selbsterwärmung der Kathode an einer 0,67 mm dicken, 26 mm langen Platinkathode aufgenommen. Die Stromstärke ist in Mikroampère angegeben. Der Gasdruck war trotz der Länge der Reihen konstant, ebenso konnte f als konstant betrachtet werden. Der normale Kathodenfall K_n war 395 Volt.

$p = 0,794$		$p = 0,318$		$p = 0,141$		$p = 0,089$	
i	K	i	K	i	K	i	K
20	395	20	395	30	550	15	615
26	395	38	430	40	590	22	650
40	395	56	460	50	610	35	680
87,5	410	81	490	61	630	65	815
120	425	106	520	74	660	85	860
182,5	455	156	570	95	690	120	940
330	495	261	630	135	750	190	1095
407	610	331	665	216	860	242	1180
436,5	520	438	720	267	920	312	1300
580	545	528	765	342	1000	368	1360
630	575	593	800	385	1050	410	1410
755	600	719	860	442	1110	535	1550
910	640	1082	990	520	1180	600	1630
1425	755	1885	1120	691	1320	691	1700
1725	825	1648	1220	808	1420	—	—
2110	905	—	—	950	1550	—	—
2370	945	—	—	—	—	—	—

In der Fig. 11 sind die vorstehenden Messungsreihen graphisch angetragen. Wie bereits bemerkt wurde, sind diese K, i -Kurven nicht äquikonstant in Temperatur; Kathodenfall und Stromstärke wurden erst längere Zeit nach Stromschluß abgelesen, als sie konstant geworden waren; besonders für diejenigen K, i -Punkte, welche Eckpunkte einer großen Fläche K, i sind, ist die Temperaturerhöhung der Kathode infolge der Selbsterwärmung eine beträchtliche. *Indes auch wenn man die Selbsterwärmung der Kathode zuläßt, ordnen sich die K, i -Punkte nicht zu Geraden, sondern zu gekrümmten Linien; die Annäherung der letzteren an Gerade ist um so größer, je größer die Selbsterwärmung der Kathode oder die elektrische Arbeit K, i ist; dies ist besonders bei hohen Gasdrucken der Fall, wie Fig. 4*

zeigt; auf diese Weise vermag die Selbsterwärmung eine geradlinige Beziehung zwischen Stromstärke und Kathodenfall vorzutauschen. Da die Temperaturerhöhung an der Kathode infolge der Selbsterwärmung eine Erhöhung des Kathodenfalles nach sich zieht, so sind die in Temperatur äquikonstanten K, i -Kurven noch stärker nach unten gekrümmt als die wirklich beobachteten Kurven.

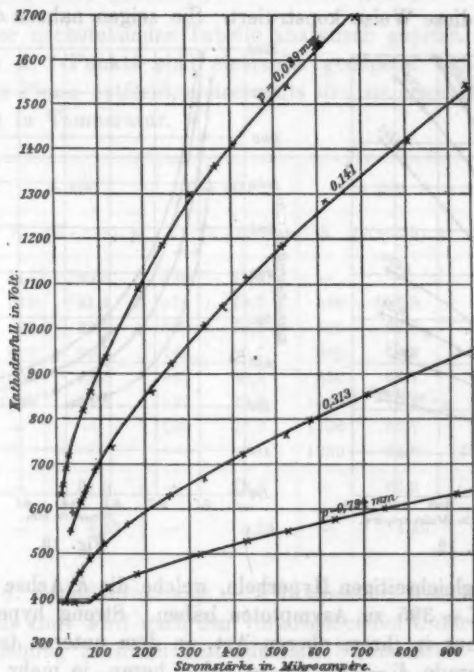


Fig. 11.

Bei kleinen Stromstärken oder genauer bei kleinem Werte der Fläche K, i ist die Temperaturerhöhung an der Kathode gering; es können darum wenigstens die in der Nähe der K -Achse liegenden Stücke der K, i -Kurven als äquikonstant in Temperatur betrachtet werden. Solche angenähert äquikonstante Kurvenstücke gibt für verschiedene Drucke die Fig. 12. Sie wurden für den Zweck des folgenden Paragraphen ermittelt.

§ 17. *K, p*-Kurven. — Um die Beziehung zwischen Kathodenfall und Gasdruck zu finden, hat man *K, p*-Kurven zu konstruieren, die äquikonstant sind in Stromstärke und Temperatur. Sie können aus den Kurven der Fig. 12 erhalten werden, in denen der Gasdruck als Parameter auftritt, indem man für einzelne Stromstärken die Werte des Kathodenfalles der einzelnen Kurven aus der Fig. 12 entnimmt. Die Kurven der Fig. 13 sind auf diese Weise konstruiert. Sie zeigen nahezu den Ver-

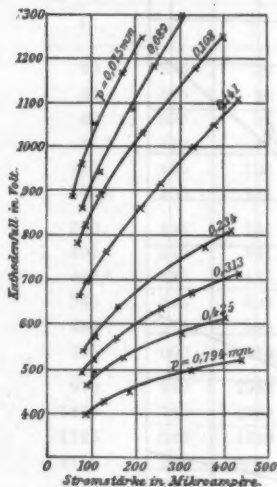


Fig. 12.

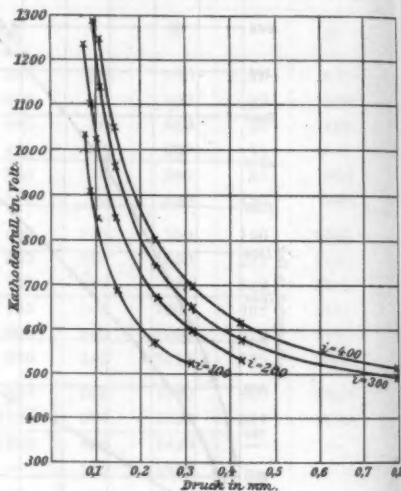


Fig. 13.

lauf von gleichseitigen Hyperbeln, welche die *K*-Achse und die Gerade $K = 395$ zu Asymptoten haben. Streng hyperbolisch sind sie nur in ihrem oberen Ast, in dem unteren treten sie an die Gerade $K = 395$ um so näher heran, je mehr sich der Kathodenfall seinem normalen Wert nähert, und fallen schließlich mit ihr zusammen.

Dies Verhalten ist aus der Formel

$$K = K_0 + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{\pi \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}$$

zu erwarten, wenn

$$\frac{k \cdot T}{f^{1/2}} = C_1 = \text{konst. und } \frac{\pi \cdot f}{T} = C_2 = \text{konst.}$$

ist. Für Werte von i , neben denen $C_2 \cdot p$ zu vernachlässigen ist, also bei beträchtlicher Entfernung des Kathodenfalles von seiner normalen Phase, stellt die Gleichung $(K - K_n) \cdot p = C_1 \cdot i^{3/2}$ eine gleichseitige Hyperbel dar.

Diese letzte Beziehung

$$\frac{(K - K_n) \cdot p}{i^{3/2}} = \text{konst.}$$

ist in der nachstehenden Tabelle analytisch geprüft. Die verwerteten K , i -Punkte sind einerseits genügend weit von der normalen Phase entfernt, andererseits sind sie angenähert äquikonstant in Temperatur.

Druck in mm	$i = 400$		$i = 300$		$i = 200$		$i = 100$	
	K	$(K-395) \cdot p$	K	$(K-395) \cdot p$	K	$(K-395) \cdot p$	K	$(K-395) \cdot p$
0,794	514	85,3	490	75,4	—	—	—	—
0,425	610	91,4	575	76,5	530	57,3	—	—
0,318	695	98,9	650	79,8	595	62,6	515	37,6
0,234	800	94,7	740	80,7	665	63,2	565	37,4
0,141	1050	92,3	965	80,4	850	64,1	690	41,6
0,108	1245	91,8	1135	79,9	1020	70,2	845	48,6
0,089	—	—	1280	78,9	1100	62,7	910	46,8
0,075	—	—	—	—	1230	62,6	1030	47,6
Mittel	—	91,5	—	78,8	—	63,2	—	43,3
$\frac{(K-395) \cdot p}{i^{3/2}}$	—	4,57	—	4,55	—	4,49	—	4,33

§ 18. *Schlußbetrachtung.* — Für trockene, fett- und quecksilberfreie Luft wird nach den vorausgehenden Untersuchungen die Beziehung zwischen Kathodenfall, Stromstärke, Gasdruck und Temperatur genügend genau dargestellt durch die Formel:

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}} \left(i - \frac{x \cdot p \cdot f}{T} \right)^{1/2}.$$

Für andere Gase ist zunächst ein allgemeineres Gesetz aufzustellen:

$$K = K_n + \frac{k \cdot T^m}{p^n f^q} \left(i - \frac{x \cdot p^n \cdot f}{T^n} \right)^q.$$

Aufgabe weiterer Untersuchungen ist es, für die verschiedenen reinen Gase die Konstanten K_n , k , x , m , n , q zu bestimmen.

Der Glimmstrom besitzt an seiner Kathode mehrere sehr merkwürdige Eigenschaften, die er mit keiner anderen Form der elektrischen Strömung gemein hat. Die Spannungsdifferenz zwischen seiner Kathode und der negativen Glimmschicht kann nie unter eine bestimmte untere Grenze, den normalen Kathodenfall, sinken, ohne daß der Glimmstrom aufhört zu existieren. Bei einem gewöhnlichen Leiter kann in einem jeden Querschnitt jede beliebig kleine Stromdichte hergestellt werden; für den Glimmstrom dagegen besitzt bei einem bestimmten Gasdruck die Stromdichte an der Kathode eine untere Grenze, unter die sie nicht erniedrigt werden kann, wenn die elektrische Strömung die Form des Glimmstromes beibehalten soll; die Stromdichte J ist darum durch die Formel darzustellen:

$$J = j_n + j = \kappa \cdot \left(\frac{p}{T}\right)^n + j;$$

für Luft ist $n = 1$.

Da im Kathodendunkelraum des Glimmstromes elektrische Strömung vorhanden ist, so sind dort auch positive und negative Ionen vorhanden. In der Zahl der im Dunkelraum vorhandenen Ionen halten sich zwei entgegengesetzte Wirkungen das Gleichgewicht. Die eine Wirkung, die elektrische Strömung, führt beständig negative Ionen von der Kathode weg aus dem Dunkelraum heraus in die negative Glimmschicht hinein; ähnliches hat in entgegengesetzter Richtung mit den positiven Ionen, statt. Die andere Wirkung, der Stoß schnell bewegter Ionen schafft beständig neue Ionen aus neutralen Gasteilchen, und zwar wirken in der ersten Kathodenschicht die positiven, in der negativen Glimmschicht die negativen Ionen als Ionisatoren, nachdem sie zum größten Teil den ganzen Kathodenfall frei durchlaufen und so eine große kinetische Energie angenommen haben. Für die Geschwindigkeit, mit welcher die negativen Ionen die Grenzfläche von Dunkelraum und negativer Glimmschicht durchfliegen, gilt:

$$\frac{1}{2} \mu \cdot v_n^2 = \frac{s \cdot K}{300},$$

wo μ die Masse, s die Ionenladung bezeichnet.

Göttingen, März 1903.

(Eingegangen 9. April 1903.)

2. Der Kathodenfall des Glimmstromes im Magnetfeld; von J. Stark.

§ 1. *Einleitung.* — Bringt man einen stromdurchflossenen Wismutdraht in ein Magnetfeld, so steigt die Spannungsdifferenz an seinen Enden unter gleichzeitigem Sinken der Stromstärke. Lagert man über die Linien des Glimmstromes räumlich magnetische Kraftlinien, so verändern diese ebenfalls Stromstärke und Elektrodenspannung. Im Wismutdraht ist unabhängig von der Gegenwart eines elektrischen Stromes in allen Punkten Leitfähigkeit vorhanden, die elektrische Strömung hat in ihm in allen Punkten die gleiche Form. Im Glimmstrom durch ein Gas dagegen wird die Ionisation in einem Punkte erst durch den Stoß seiner bewegten Ionen geschaffen, dazu besteht er aus mehreren voneinander beträchtlichen verschiedenen Teilen.

Über den Einfluß des Magnetfeldes auf Elektrodenspannung und Stärke des Glimmstromes sind schon zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, die sehr mannigfaltige, scheinbar regellose und widersprechende Resultate lieferten. Am erfolgreichsten war eine Untersuchung von E. Riecke¹⁾, indem sie die Gesichtspunkte zu einer experimentellen Analyse der Erscheinung fand. Nach E. Riecke setzt sich der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Elektrodenspannung des Glimmstromes aus zwei Teilen zusammen, einer Erhöhung des Spannungsabfalles in der positiven Lichtsäule und einer Erniedrigung des Spannungsabfalles an der Kathode.

Vor längerer Zeit schon stellte ich Messungen über den Kathodenfall des Glimmstromes an; einen kurzen Bericht gab ich über sie bereits an einer anderen Stelle.²⁾ Neuerdings habe ich diese Versuche unter verbesserten Umständen wiederholt und weiter geführt.

1) E. Riecke, Ann. d. Phys. 4. p. 592. 1901.

2) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 405. Leipzig 1902.

§ 2. *Versuchsanordnung.* — Der Stromkreis setzte sich bei meinen Versuchen aus folgenden Teilen zusammen: Hochspannungsbatterie, Jodkadmiumwiderstand, Unterbrecher, Anode, Kathode der Stromröhre, Telephon, Mikroampèremeter, Erde, Batterie.

Als Gasfüllung diente trockene, fettfreie Luft. Der Gasdruck in der Stromröhre wurde nach der Kompressionsmethode¹⁾ bestimmt. Um den störenden Einfluß der Selbstevakuation zu beseitigen, war an die Stromröhre noch ein großes, 1 Liter haltendes Gefäß angeschlossen.

Zur Messung des Kathodenfalles dienten geeignet angebrachte Sonden, diese waren entweder mit einem Braunschen Elektrometer für hohe Spannungen oder mit einem multizellularen Elektrometer für niedrige Spannungen verbunden; die Gehäuse der Elektrometer lagen an der Kathode des Glimmstromes.

Das Magnetfeld wurde mittels zweier gleicher Magnetisierungsspulen mit dicken zylindrischen Eisenkernen erzeugt. Sie waren hintereinander geschaltet und konaxial so aufgestellt, daß zwischen ihnen ein eben hinreichender Zwischenraum blieb zur Aufnahme der Stromröhre. Im Gebiet des Glimmstromes war das Magnetfeld homogen. Die Stärke des Magnetisierungsstromes wurde mit einem Präzisionsampèremeter gemessen. Dieses und das Mikroampèremeter waren so weit vom Magnetfeld aufgestellt, daß sie nicht gestört wurden.

Die Stärke des Magnetisierungsstromes wurde von 0 bis 10 Amp. variiert; innerhalb dieses Bereiches war die magnetische Feldstärke proportional der Stromstärke. Dies zeigt die nachstehende Eichkurve (Fig. 1); sie wurde mit Probespule und ballistischem Galvanometer ermittelt. Die remanente Feldstärke ist in ihr nicht enthalten; diese ist vielmehr als Nullpunkt angenommen.

§ 3. *Verlauf der kathodischen Stromlinien im Magnetfeld.* — In metallischen und elektrolytischen Leitern erfahren die Stromlinien durch ein Magnetfeld nur insofern eine Änderung, als der Halleffekt auftritt. Im Glimmstrom sind sowohl in dem negativen Glimmlicht wie in der positiven Lichtsäule die

1) El. i. G. p. 18.

Träger des negativen Stromes die kleinmassigen negativen Elektronionen. Diese erfahren einerseits eine große magnetische Ablenkung; andererseits erzeugen sie durch ihren Stoß die Ionisation; wo sie nicht vorhanden sind, ist auch diese und die elektrische Strömung nicht vorhanden. Aus diesen Gründen werden die Linien des Glimmstromes so stark durch ein Magnetfeld beeinflusst.

Für uns kommt hier in erster Linie die Veränderung der Stromlinien an der Kathode in Betracht. Läuft ein von der Kathode ausgehender Kathodenstrahl, der ja eine Stromlinie darstellt, in der Richtung einer magnetischen Kraftlinie, so

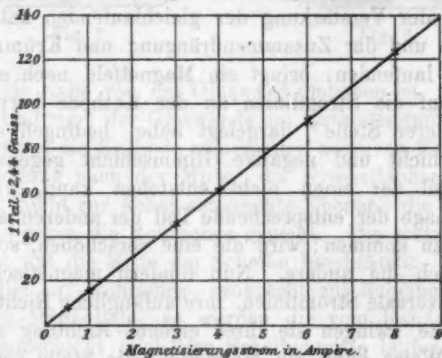


Fig. 1.

erfährt er keine Ablenkung. Dagegen werden die sekundären Strahlen, die durch Zerstreuung der bis dahin unabgelenkten Strahlen im Gase entstehen, am seitlichen Abirren von der primären Strahlenrichtung durch die magnetischen Kraftlinien gehindert, indem sie um diese spiralig gewickelt werden. Auf diese Weise vermehrt ein Magnetfeld die Zahl der Stromlinien negativer Elektrizität in seiner Richtung; es zwingt sie in seiner Richtung den Querschnitt beizubehalten, den sie in ihrem Ursprung an der Kathode haben. Infolgedessen vermag das von den Kathodenstrahlen erzeugte negative Glimmlicht weiter in der Richtung des Magnetfeldes vorzudringen und das positive Licht zurückzuschieben.

Besitzen die von der Kathode ausgehenden negativen Strahlen eine Geschwindigkeitskomponente normal zu den

magnetischen Kraftlinien, so werden sie von diesen abgelenkt. Die transversale Bewegung geht in eine kreisförmige um die Kraftlinien über; die Strahlen können sich nicht mittels der transversalen Komponente von der Kathode entfernen, sondern werden in deren Nähe vom Magnetfeld festgehalten und kommen dann hier im Gase zur Absorption. *Indem so ein Magnetfeld transversal laufende Kathodenstrahlenergie in der Nähe der Kathode zur Absorption im Gase bringt, wirkt es wie eine Erhöhung des Gasdruckes*, insofern die Kathodenstrahlen um so näher an der Kathode im Gase absorbiert werden, je größer dessen Druck ist.

Außer der Verstärkung der gleichlaufenden kathodischen Stromlinien und der Zusammendrängung und Krümmung der transversal laufenden, bringt ein Magnetfeld noch eine dritte Wirkung auf die Stromlinien an der Kathode hervor. Wie ich an anderer Stelle¹⁾ dargelegt habe, bedingen sich erste Kathodenschicht und negative Glimmschicht gegenseitig; da wo ein Teil der einen nicht entstehen kann, vermag in paralleler Lage der entsprechende Teil der anderen auch nicht zu stande zu kommen; wird die eine verschoben, so folgt ihr parallel auch die andere. Nun hindern magnetische Kraftlinien transversale Stromlinien, ihre anfängliche Richtung fortzusetzen, sie zwingen sie ihrer eigenen Richtung zu folgen. Auf diese Weise kann ein Magnetfeld die Stelle verschieben, in welcher die negativen von der Kathode weglauenden Strahlen in der negativen Glimmschicht im Gas zur Absorption kommen; es kann den Querschnitt der negativen Glimmschicht und damit dann auch die erste Kathodenschicht schmälern. *Ein transversales Magnetfeld vermag also die Basis des Glimmstromes an der Kathode oder die mit Glimmlicht bedeckte Oberfläche der Kathode zu verkleinern.* Beispiele dieser Wirkung wurden bereits an anderer Stelle (El. i. G. p. 402) gegeben; Fig. 5 unten stellt die Erscheinung ebenfalls dar; weiter unten wird noch öfter davon die Rede sein.

In der vorstehenden Wirkung beeinflusst das Magnetfeld die negativen von der Kathode weglauenden Stromlinien; es ist hierbei angenommen, daß die Wirkung auf die positiven

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 484. 1902.

Strahlen, welche auf die Kathode zulaufen und in der ersten Kathodenschicht das Gas ionisieren, in gleichem Sinne verläuft oder, wenn entgegengesetzt, doch zurücktritt. Es ist indes auch der Fall möglich, daß die Wirkung auf die Kathodenstrahlen gering ist und *die Wirkung auf die Kanalstrahlen eine Veränderung und zwar eine Verbreiterung der Grundfläche des negativen Glimmlichtes hervorbringt*. Man kann diese unter folgenden Umständen beobachten. Fig. 2 zeigt eine Scheiben-



Fig. 2.



Fig. 3.

kathode, die nahe von der Glaswand umgeben ist. Infolge der positiven Ladung¹⁾ der Glaswände im Kathodendunkelraum erfahren die auf die Kathode zulaufenden positiven Kanalstrahlen eine Abstoßung nach der Mitte; die Niveauflächen der Spannung sind nicht zur Achse senkrechte Ebenen; die Stromlinien sind etwas gegen die Rohrachse geneigt. Die erste Kathodenschicht ist auf die Mitte der Scheibe beschränkt. Erregt man nun parallel zur Rohrachse, senkrecht zur Scheibenfläche, ein homogenes Magnetfeld, so werden die vom Rande der negativen Glimmschicht nach der Scheibenmitte laufenden Kanalstrahlen vom longitudinalen Magnetfeld an der transversalen Bewegung gehindert und gezwungen, in der Nähe der Rohrwand zu bleiben. Die Folge davon ist eine Verbreiterung der Grundfläche des Glimmlichtes, wie Fig. 3 zeigt.

§ 4. *Anschluß der positiven Lichtsäule an das negative Glimmlicht.* — Da in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes die Ionisation durch die negativen von der Kathode herkommenden Elektronionen erzeugt wird, so muß die positive Lichtsäule immer Anschluß suchen an das Ende der negativen Glimmschicht und jeder einzelne Teil der Lichtsäule an den unmittelbar vorausgehenden von der Kathode herkommenden Teil. Diese Regel, welche allgemein und auch für den Fall der Gegenwart eines Magnetfeldes gilt, wurde bereits an anderer

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 542. 1903.

Stelle (El. i. G. p. 403) mit verschiedenartigen Beispielen belegt. Hier seien noch folgende erwähnt.

Die Anode sei eine Scheibe, ihr stehe normal eine Drahtkathode gegenüber. Bei höherem Gasdruck und nicht zu großer Stromstärke bedeckt das negative Glimmlicht nur einen Teil der Kathode; von der ganzen Vorderseite der Anode geht die positive Lichtsäule aus. Wird parallel zur Drahtkathode ein Magnetfeld erregt, so wird das negative Glimmlicht gewöhnlich vorn an der Spitze der Kathode zu einem dünnen, diese eng umhüllenden Zylinder zusammengedrängt; gleichzeitig wird die positive Lichtsäule zusammengeschnürt. Manchmal kommt es auch vor, daß das negative Glimmlicht vom Magnetfeld an das hintere Ende der Kathode gedrängt wird; es stellt dann einen Hohlzylinder dar, der nach der Anode zu offen ist; analog nimmt dann auch die positive Lichtsäule die Form eines Hohlzylinders an.

Fig. 4 stellt einen Glimmstrom bei ziemlich hoher Gasverdünnung im Magnetfeld Null dar; das positive Licht ist



Fig. 4.



Fig. 5.

gänzlich in die Anode verschwunden, da bis zu dieser die negative Glimmschicht vordringt. In Fig. 5 ist zu diesem Glimmstrom ein transversales Magnetfeld erregt. Nunmehr bedeckt das negative Glimmlicht nur mehr einen kleinen Teil der Kathode, es ist stark verkürzt und nach unten an die Glaswand gedrängt. Da, wo hier die negative Glimmschicht (erste Schicht an der Kathode) endigt, setzen sich die Stromlinien in einer langen geschichteten, an der Glaswand zusammengedrängten positiven Lichtsäule fort.

§ 5. *Teilung des negativen Glimmlichtes im Magnetfeld.* — Gelegentlich der hier mitgeteilten Messungen beobachtete ich innerhalb eines gewissen Bereiches von Stromstärke, Gasdruck und magnetischer Feldstärke einen eigenartigen Einfluß des Magnetfeldes auf das negative Glimmlicht.

Die Kathode sei ein 3—4 cm langer Draht. Wie Fig. 6 zeigt¹⁾, bedeckt das negative Glimmlicht (erste Kathodenschicht, Dunkelraum, negative Glimmschicht) bei ziemlich niedrigem Gasdruck im Magnetfeld Null gleichmäßig die ganze Oberfläche. Erregt man parallel zur Kathode, also senkrecht zu den von ihr ausgehenden Strahlen ein homogenes Magnetfeld von etwa 190 Gausse, so teilt sich, wie Fig. 7 zeigt, das Glimmlicht in zwei Teile, die durch einen ziemlich lichtlosen Raum voneinander getrennt sind. Über den vorderen auf der Kathodenspitze sitzenden bläulichen (gestrichelt) Teil ist ein rötlicher (punktirt) Ring positiven Lichtes geschoben; dieser stellt die Fortsetzung

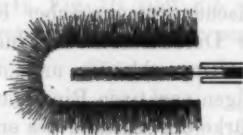


Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.

der Stromlinien des hinteren Teiles des Glimmlichtes dar; die zu dem vorderen Teile gehörende positive Lichtsäule ist in der Zeichnung nicht zu sehen, sie beginnt erst in größerem Abstände von der Kathodenspitze.

Eine noch größere magnetische Feldstärke teilt das Glimmlicht in drei, an längeren Kathoden in noch mehr Ringe. Über jeden bläulichen (gestrichelt) Ring negativen Glimmlichtes, ausgenommen über den hintersten Ring ist ein Ring rötlichen (punktirt) positiven Lichtes geschoben (Figg. 8 u. 9). Ein jeder rote Ring gehört als Stromfortsatz zu dem vorhergehenden blauen engeren Ring. In Fig. 9 (Feldstärke etwa

1) Fig. 6, 7, 8, 9 stellen Längsschnitte dar, die räumlichen Lichtgebilde werden durch Rotation um die Achse der Kathode erhalten.

270 Gauss) ist auch das zum vordersten blauen Ring gehörende positive Licht zu sehen.

Bei konstanter magnetischer Feldstärke und konstantem Gasdruck wächst die Zahl der negativen blauen Ringe mit der Stromstärke. Ist von ihnen einmal die ganze Länge der Kathode besetzt, so wächst bei weiter zunehmender Stromstärke die Länge des einzelnen Ringes, es wird hierbei dann unter Umständen die Zahl unstetig wieder kleiner.

Bei konstanter magnetischer Feldstärke und konstanter Stromstärke wächst die Länge des einzelnen blauen Ringes mit sinkendem Gasdruck.

Bei konstanter Stromstärke und konstantem Gasdruck nimmt die Ringlänge ab mit wachsender magnetischer Feldstärke; gleichzeitig wird auch der Durchmesser der blauen negativen wie der roten positiven Ringe kleiner und diese schieben sich näher an ihre zugehörigen negativen Ringe heran. Ferner wird mit wachsender Feldstärke der Abstand des ersten blauen Ringes von dem Ende des die Kathode haltenden Glasrohres größer; die Grundfläche des negativen Glimmlichtes wird also kleiner.

§ 6. *K, i-Kurven im Magnetfeld.* — Bezeichnet K , den Kathodenfall, i die Stromstärke, p den Gasdruck, f die von Glimmlicht bedeckte Kathodenoberfläche, K_n den normalen Kathodenfall, k und α Konstanten, so gilt bei konstanter Temperatur (vgl. vorausgehende Abhandlung):

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2}.$$

Bei konstantem Gasdruck wird die Beziehung zwischen K und i graphisch durch parabolische Kurven dargestellt. Am geeignetsten für die Prüfung dieser Beziehung sind drahtförmige Kathoden. Unter Beobachtung der in der vorausgehenden Abhandlung angegebenen Vorsichtsmaßregeln habe ich mehrere Messungsreihen über die Beziehung zwischen Kathodenfall und Stromstärke im Magnetfeld angestellt. Das Magnetfeld war hierbei parallel der Drahtkathode aus Platin, stand also senkrecht zu den an dieser entspringenden Strahlen.

Die nachstehenden Tabellen geben mehrere derartige Messungsreihen (i Stromstärke in Mikroampère, K Kathodenfall in Volt, p Druck in Millimetern, H Feldstärke in Gauss).

$p = 0,166.$

$H = 0$		$H = 97$		$H = 190$	
i	K	i	K	i	K
82	550	88	480	90	410
110	585	118	452	122	480
158	630	175	465	180	455
262	720	311	492	322	455
340	780	415	510	435	456
448	850	580	540	616	457
541	895	732	560	786	457
618	920	850	580	920	460

 $p = 0,493$

$H = 0$		$H = 190$	
i	K	i	K
122	357	123	350
181	390	183	360
420	475	483	390
580	520	616	402
724	560	788	410
831	590	919	415

In Fig. 10 sind die vorstehenden Messungen in Kurven eingetragen. Wie man aus den Tabellen und den Kurven er-

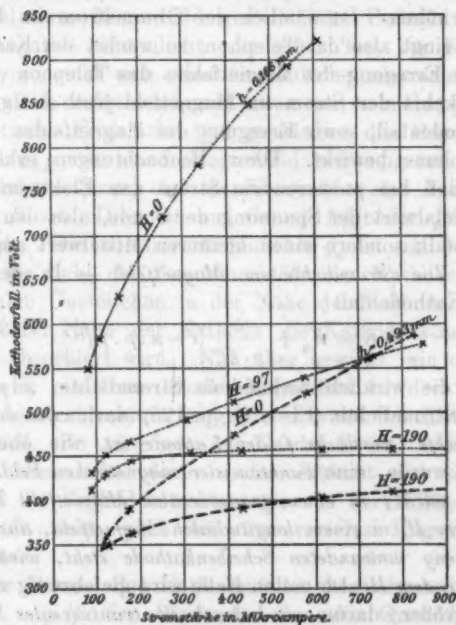


Fig. 10.

sieht, verändert ein transversales Magnetfeld sowohl Kathodenfall wie Stromstärke; die K, i -Kurven erfahren durch ein

Magnetfeld eine Form- und Lageänderung. Die magnetische Feldstärke tritt als variabler Parameter in das Kathodenfallgesetz; es entsteht die Aufgabe, zu untersuchen, welche einzelne Größen in der oben angegebenen Formel Funktionen der magnetischen Feldstärke sind.

§ 7. *Der normale Kathodenfall im Magnetfeld.* — Die Konstante K_n in der obigen Formel für den Kathodenfall, der normale Kathodenfall, der unabhängig ist von Stromdichte, Gasdruck und Temperatur, ist auch unabhängig von einem Magnetfeld, mag es longitudinal oder transversal zu den kathodischen Stromlinien laufen.

Diesen Satz habe ich sowohl an Draht- wie an Scheibenkathoden bestätigt. Unter Umständen scheint jedoch ein Magnetfeld den normalen Kathodenfall sowohl zu erniedrigen wie zu erhöhen. Ist nämlich der Glimmstrom im Magnetfeld unstetig, singt also das Telephon, so wächst der Kathodenfall, sowie bei Erregung des Magnetfeldes das Telephon verstummt. Ist umgekehrt der Strom im Magnetfeld Null stetig, so sinkt der Kathodenfall, sowie Erregung des Magnetfeldes ein Singen des Telephons bewirkt. Diese Beobachtungen erklären sich daraus, daß bei pulsierendem Strom das Elektrometer nicht den Maximalwert der Spannung der Sonde, also den normalen Kathodenfall, sondern einen kleineren Mittelwert angibt.

§ 8. *Die Stromdichte im Magnetfeld.* — In der Formel für den Kathodenfall

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2}$$

stellt i/f die wirklich vorhandene Stromdichte, $\alpha \cdot p = j_n$ die normale Stromdichte (El. i. G. p. 128) dar. Die von Glimmlicht bedeckte Oberfläche f der Kathode ist, wie oben bereits dargelegt wurde, eine Funktion der magnetischen Feldstärke H , und zwar wird f in einem transversalen Magnetfeld kleiner mit wachsendem H , in einem longitudinalen Magnetfeld, das senkrecht zu einer eng umwandeten Scheibenkathode steht, wird f größer mit wachsendem H . Im ersten Falle wird gleichzeitig die Stromstärke i größer; darum wird durch ein transversales Magnetfeld die Stromdichte $j = i/f$ vergrößert. Im zweiten Falle wird gleichzeitig mit f auch i größer und zwar etwas schneller als f ; darum wird auch durch ein longitudinales Magnetfeld die Strom-

dichte erhöht, aber beträchtlich weniger als durch ein transversales.

Genaue Messungen der Grundfläche f im Magnetfeld lassen sich schwer anstellen; einmal ist nämlich im Magnetfeld die Grenze zwischen bedeckt und unbedeckt unschärfer als ohne Magnetfeld; sodann wird durch das Magnetfeld die Verteilung der Stromdichte in der Regel ungleichmäßig, wie es beispielsweise in der oben beschriebenen Erscheinung der Teilung des negativen Glimmlichtes in einzelne Ringe der Fall ist.

Das Vorstehende gilt allgemein und darum auch für die normale Stromdichte $j_n = \alpha \cdot p$; auch die normale Stromdichte wird durch ein transversales Magnetfeld vergrößert. Dies kann man am besten an einer drahtförmigen Kathode beobachten, die parallel zum Magnetfeld gestellt ist. Bedeckt im Feld Null das negative Glimmlicht nur einen Teil der Kathodenoberfläche, so zieht sich seine Grundfläche zusammen, sowie das Magnetfeld erregt wird, und zwar um so mehr, je größer die magnetische Feldstärke und je kleiner der Gasdruck ist. Wenn $j_n = \alpha \cdot p$ von einem Magnetfeld abhängig ist, so kann dies nur daher rühren, daß die Konstante α eine Funktion der Feldstärke H ist. Dies ist auf Grund folgender Überlegung verständlich. Die normale Stromdichte j_n ist um so größer, je größer die Zahl der Zusammenstöße der Kathodenstrahlen mit neutralen Gasteilchen in der Nähe der Kathode ist, also in je größerer Nähe der Kathode die Kathodenstrahlenergie vom Gase absorbiert wird. Nun aber bewirkt, wie oben dargelegt wurde, ein transversales Magnetfeld in der Tat, daß die Kathodenstrahlenergie in größerer Nähe der Kathode absorbiert wird. Je niedriger der Gasdruck ist, desto länger wird das Glimmlicht, desto weiter entfernt sich also ohne Magnetfeld die Kathodenstrahlenergie von der Kathode; desto mehr erhöht dann auch ein transversales Magnetfeld die Stromdichte.

In der Formel des Kathodenfalles bezeichnet der größte Wert von $\alpha \cdot p \cdot f$, der Wert, für den die Grundfläche mit wachsender Stromstärke nicht mehr zunehmen kann, diejenige Stromstärke, welche die Grenze bildet zwischen normalem und abnormalem Kathodenfall oder zwischen dem geraden und dem

parabolischen Teil der K, i -Kurven. Nun lassen schon die gestrichelten Kurven der Fig. 10 erkennen, daß dieser Punkt durch ein transversales Magnetfeld nicht verschoben wird. In der Tat konnte ich nie beobachten, daß der abnormale Kathodenfall durch das Magnetfeld auf den Wert des normalen erniedrigt wurde. *Die Grenzstromstärke $\alpha.p.f$ zwischen normalem und abnormalem Kathodenfall ist also von einem transversalen Magnetfeld unabhängig.* Dies erklärt sich daraus, daß in $\alpha.p.f$ sowohl α wie f eine Funktion der Feldstärke ist, und zwar nimmt α zu, f ab mit wachsender Feldstärke.

§ 9. *Kathodenstrahlen normal zum Magnetfeld, Glaswand entfernt.* — Indem die Glaswand die Ausbreitung des negativen Glimmlichtes hindert, stört sie die normale Entwicklung der Erscheinungen an der Kathode. Um die Kathodenstrahlen entfernt von der Glaswand und zugleich normal zu magnetischen Kraftlinien verlaufen zu lassen, wählt man am besten eine von einem Glasröhrchen gehaltene Drahtkathode, bringt sie radial in einem weiten kugelförmigen oder axial in einem weiten zylindrischen Stromgefäß an; das homogene Magnetfeld läßt man parallel zur Drahtachse, also senkrecht zu den von seiner Oberfläche ausgehenden Kathodenstrahlen laufen.

Durch ein Magnetfeld wird sowohl die Stromstärke wie der Kathodenfall geändert; zur Analyse der Beziehung zwischen Kathodenfall und Feldstärke ist es notwendig, äquikonstante Wertereihen beider Größen zu gewinnen. In der Formel

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2}$$

ist K_n , p und $\alpha.p.f$ unabhängig von H ; f ist eine Funktion von H , kann aber nicht konstant gehalten werden. Um wenigstens i und damit $(i - \alpha.p.f)$ konstant zu halten, wurden für jeden einzelnen in Messung gezogenen Wert von H zwei oder drei Wertepaare von K und i ermittelt. Diese wurden dann wie in Fig. 10 graphisch angetragen und durch graphische Interpolation zu Kurvenstücken verbunden. Aus diesen wurden dann die zu einem und demselben Werte von i gehörigen Werte von K für verschiedene Werte von H entnommen.

In den nachstehenden Tabellen sind mehrere Messungsreihen der bezeichneten Art mitgeteilt. Statt der magnetischen

Feldstärke selbst ist der ihr proportionale Magnetisierungsstrom J eingetragen.

J	$p = 0,163$		$p = 0,056$				$p = 0,031$			
	i	K	i	K	i	K	i	K	i	K
0	320	810	243	990	367	1195	183	1880	190	1495
0,5	328	755	273	910	418	1070	194	1185	303	1805
1	333	650	320	795	517	915	255	1005	403	1125
1,5	—	—	—	—	—	—	260	1000	413	1125
3,2	413	490	342	740	565	855	240	1060	375	1210
5	415	480	335	775	560	880	225	1115	350	1260
7	415	480	328	795	558	895	222	1150	345	1280
10	407	520	327	795	558	895	215	1170	338	1295

In der Fig. 11 sind, um ein Beispiel zu geben, die vorstehenden Werte von Magnetisierungsstrom J und Kathoden-

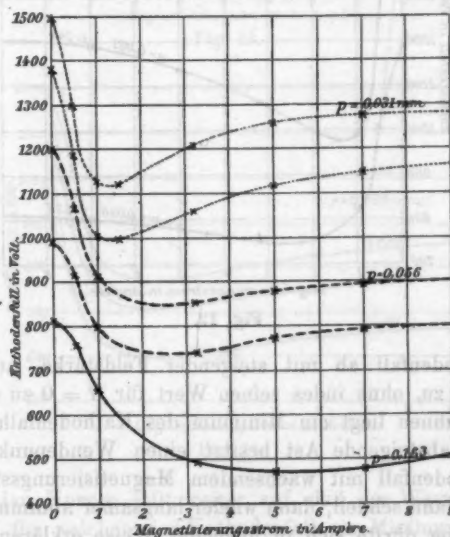


Fig. 11.

fall K in Kurven eingetragen ohne Berücksichtigung des Wertes der Stromstärke; diese Kurven sind darum nicht äquikonstant in Stromstärke. Dagegen ist dies der Fall bei den Kurven

der Fig. 12, die auf die oben angegebene Weise durch graphische Interpolation aus den K, i -Kurven für verschiedene H -Werte gewonnen wurden. Ebenfalls sind die K, J -Kurven in den Figg. 13 u. 14 äquikonstant in der Stromstärke i . Es erübrigt sich, die zugehörigen Messungsreihen mitzuteilen. Es sei nur bemerkt, daß bei ihnen nicht zwei K, i -Punkte für jede Kurve wie in den mitgeteilten Tabellen, sondern drei Punkte ermittelt wurden.

Wie man sieht, besteht eine jede K, J -Kurve aus einem absteigenden und einem aufsteigenden Ast, auf jenem nimmt

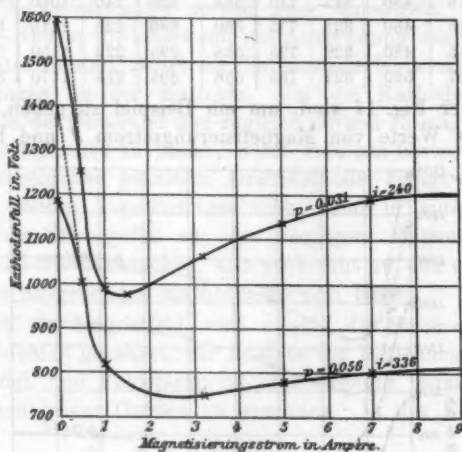


Fig. 12.

der Kathodenfall ab mit steigender Feldstärke, auf diesem nimmt er zu, ohne indes seinen Wert für $H = 0$ zu erreichen; zwischen ihnen liegt ein Minimum des Kathodenfalles.

Der absteigende Ast besitzt einen Wendepunkt, indem der Kathodenfall mit wachsendem Magnetisierungsstrom erst langsam, dann schnell, dann wieder langsamer abnimmt. Diese Erscheinung dürfte sich in folgender Weise erklären. In den Figg. 11 u. 12 ist nicht die wirkliche magnetische Feldstärke H selbst, sondern nur die magnetisierende Stromstärke J angetragen. Nun ist mit Rücksicht auf den remanenten Magnetismus zu setzen $H = H_0 + C \cdot J$, wo H_0 die remanente Feldstärke, C einen

Proportionalitätsfaktor bedeutet. Neben großen Werten von J kann H_0 vernachlässigt werden, nicht aber mehr in der Nähe von $J = 0$. Für $J = 0$ ist darum K bereits beträchtlich kleiner als für $H = 0$. In den Figg. 12, 13 u. 14 ist darum in Extrapolation durch Punktierung der Verlauf der K, J -Kurven angedeutet für den Fall, daß J auch in der Nähe von Null H genau mæße.

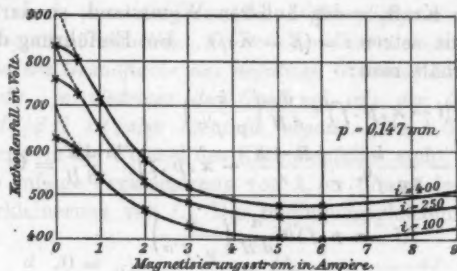


Fig. 13.

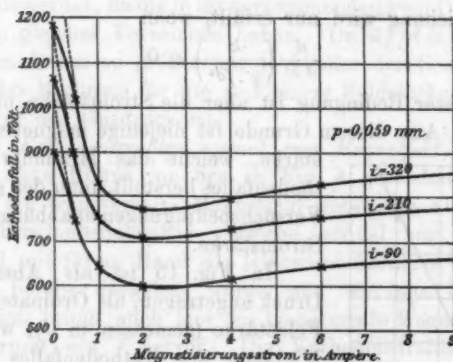


Fig. 14.

An den Kurven fällt weiter auf, daß der Wert der Feldstärke J , für welchen der Kathodenfall ein Minimum hat, unabhängig von der Stromstärke ist. Die Bedingung für dieses Minimum ist:

$$\frac{dK}{dH} = (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2} \frac{d}{dH} \left(\frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \right) + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \frac{d}{dH} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2} = 0.$$

Nun war bei meiner Versuchsanordnung die Anode der negativen Glimmschicht so nahe, daß die positive Lichtsäule sowohl im Magnetfeld Null wie in dem erregten Magnetfeld fehlte; dieses lief an der Anode parallel den Stromlinien und brachte darum keine Änderung in dem anodischen Teil der Strömung hervor. Aus diesem Grunde war der Kathodenfall K praktisch gleich der Elektrodenspannung¹⁾; bezeichnet E die äußere elektromotorische Kraft, r den äußeren Widerstand, so darf man in diesem Falle setzen $i = (E - K)/r$. Bei Einführung dieser Beziehung erhält man:

$$\frac{dK}{dH} = (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2} \frac{d}{dH} \left(\frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \right) - \frac{k}{2 p \cdot f^{1/2} \cdot r} \left(\frac{E - K}{r} - \alpha \cdot p \cdot f \right)^{-1/2} \frac{dK}{dH} = 0$$

oder

$$\frac{dK}{dH} = \frac{(i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2} \frac{d}{dH} \left(\frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \right)}{1 + \frac{k}{2 p \cdot f^{1/2} \cdot r} \left(\frac{E - K}{r} - \alpha \cdot p \cdot f \right)^{-1/2}} = 0.$$

Diese Gleichung wird nur erfüllt, wenn

$$\frac{d}{dH} \left(\frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \right) = 0$$

ist. In dieser Bedingung ist aber die Stromstärke nicht mehr enthalten. Aus diesem Grunde ist diejenige magnetische Feldstärke, welche das Minimum des Kathodenfalles herstellt, unter den gewählten Versuchsbedingungen unabhängig von der Stromstärke.

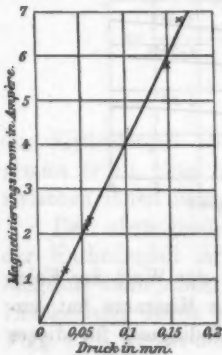


Fig. 15.

In Fig. 15 ist als Abszisse der Druck angetragen, als Ordinate diejenige Feldstärke (gemessen in J), welche das Minimum des Kathodenfalles herstellt. Wie man sieht, besteht zwischen beiden Größen Proportionalität.

Es ist zu vermuten, daß die zwei Äste der K, J -Kurven zwei Wirkungen des Magnetfeldes auf den Kathodenfall entsprechen; die eine Wirkung mußte auf

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3. p. 88. 1901.

dem absteigenden Ast den Kathodenfall erniedrigen, die andere ihn auf dem aufsteigenden Ast erhöhen; für kleine Feldstärken überwiegt jene, für große diese Wirkung. Nach dem in § 3 u. 8 Gesagten ist es leicht, diese zwei Wirkungen zu erkennen. Erstens werden die Kathodenstrahlen in größerer Nähe der Kathode zur Absorption gebracht, ähnlich wie bei höherem Gasdruck; die Konstante k nimmt also ab mit steigender Magnetfeldstärke und zwar erst rasch, dann langsam, der Differentialquotient dk/dH hat also negatives Vorzeichen. Zweitens verkleinert ein transversales Magnetfeld die Grundfläche des negativen Glimmlichtes und zwar um so mehr, je niedriger der Gasdruck ist; der Differentialquotient df/dH ist also ebenfalls negativ. Da k im Zähler, f im Nenner in der Formel des Kathodenfalles steht, so nimmt dieser ab infolge Verkleinerung von k , er nimmt indes zu infolge Verkleinerung von f . Die Bedingungs-gleichung für das Minimum

$$\frac{d}{dH} \left(\frac{k}{p \cdot f^{1/2}} \right) = 0 = f^{-1/2} \frac{dk}{dH} - \frac{k}{2} f^{-3/2} \frac{df}{dH}$$

kann erfüllt werden, da die in ihr vorkommenden zwei Differentialquotienten gleiches Vorzeichen haben. Da df/dH für kleine Werte von H um so größer ist, je kleiner der Gasdruck ist, so wird das Minimum für um so kleinere Feldstärken erreicht, je niedriger der Gasdruck ist.

§ 10. *Kathodenstrahlen normal zum Magnetfeld, Glaswand nahe.* — Eine Röhre von der in Fig. 4 gezeichneten Form wurde in ein transversales Magnetfeld gebracht; als Kathode diente die Scheibenelektrode, welche normal zur Rohrachse stand und mit ihrem Rand die Glaswand berührte.

Wie bereits dargelegt wurde und wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, bringt auch hier das transversale Magnetfeld eine Verkleinerung von f hervor. Die Kathodenstrahlen werden durch die transversale Feldstärke ebenfalls verkürzt und gehindert, von der Kathode sich weit zu entfernen. Während indes ihre Energie bei entfernter Glaswand im Gas absorbiert wird, wodurch k abnimmt, wird sie bei naher Glaswand zum größeren Teil an dieser, zum kleineren Teil im Gas in der Nähe der Kathode absorbiert. Aus diesem Grunde wird bei naher Glaswand k durch ein transversales Magnetfeld nur wenig oder gar nicht verkleinert.

Aus dem Vorstehenden erklärt sich folgende Abhängigkeit des Kathodenfalles von einer transversalen Feldstärke bei naher Glaswand. *Wächst die Feldstärke langsam von Null ausgehend, so nimmt der Kathodenfall erst ein wenig bis zu einem Minimum ab und steigt dann rasch mit wachsender Feldstärke zu sehr hohen Werten an.*

§ 11. *Kathodenstrahlen parallel zum Magnetfeld.* — Es ist schwer eine Versuchsanordnung zu finden, in welcher sämtliche von der Kathode ausgehende Strahlen die gleiche Richtung besitzen. Diese Bedingung ist nämlich zu erfüllen, um den Einfluß des Magnetfeldes auf den Kathodenfall bei räumlichem Zusammenfallen von Kraftlinien und Kathodenstrahlen isoliert für sich zu untersuchen.

Wählt man als Kathode eine Kreisscheibe, die wie in Figg. 2 und 4 normal zur Achse des Glasrohres steht und an diesem eng anliegt, so laufen die Kathodenstrahlen wohl bei höherem Gasdruck, also kleiner Länge des Kathodendunkelraumes, alle parallel der Rohrachse; bei niedrigen Gasdrücken gehen sie indes nur von der Mitte der Scheibe aus und sind infolge der Wandladung etwas gegen die Rohrachse geneigt (Fig. 2).

Erregt man im ersten Fall ein Magnetfeld senkrecht zu der Scheibenkathode, also parallel zu den Kathodenstrahlen, so ändert sich der Kathodenfall nicht, auch wenn dieser bereits abnormal ist. *Laufen also die Kathodenstrahlen parallel dem Magnetfeld, so ist der Kathodenfall unabhängig von der magnetischen Feldstärke.*

Im zweiten Falle, bei niedrigem Gasdruck, besitzen die Kathoden- und Kanalstrahlen eine kleine Geschwindigkeitskomponente normal zu dem Magnetfeld. Es tritt nunmehr die oben § 3 besprochene Erscheinung auf, daß die Grundfläche f des Glimmlichtes durch ein paralleles Magnetfeld vergrößert wird. Von dem Einfluß des Magnetfeldes auf den Kathodenfall

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2}$$

in diesem Falle geben die nachstehenden Tabellen ein Beispiel.

$p = 0,313$				$p = 0,183$				$p = 0,081$				$p = 0,047$					
i	K	i	K	i	K	i	K	i	K	i	K	i	K	i	K	i	K
199	320	473	340	164	640	347	820	87	870	238	1160	31	1420	70	1700	135	1830
200	315	474	334	166	620	349	800	92	825	247	1130	38	1310	83	1640	167	1790
200	305	475	327	174	580	362	760	103	700	280	1000	58	980	155	1420	290	1730
201	295	476	320	176	550	375	720	109	630	308	920	67	830	203	1270	440	1650
202	292	477	310	—	—	—	—	111	600	324	860	70	780	230	1165	535	1590
—	—	—	—	180	510	386	670	112	590	330	835	—	—	—	—	—	—
202	286	479	290	—	—	—	—	113	590	335	820	73	720	253	1060	650	1590
202	280	479	290	180	500	390	650	113	590	337	810	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73	710	265	1020	707	1470
202	280	479	290	180	495	392	625	113	590	338	800	—	—	—	—	—	—
202	280	479	290	—	—	—	—	113	590	338	800	73	710	270	990	745	1420

Die K , J -Kurven der Fig. 16 sind auf Grund der vorstehenden Tabellen nach der oben angegebenen Art konstruiert; sie sind äquikonstant in Stromstärke.

Wie aus den Tabellen und Kurven zu ersehen ist, nimmt der Kathodenfall mit wachsender Feldstärke ab, um schließlich einen konstanten Wert anzunehmen; gleichzeitig wird auch f größer und schließlich ebenfalls konstant. Der konstante Wert wird, wie die drei obersten im Druck äquikonstanten Kurven ersehen lassen und leicht zu verstehen ist, für um so größere Feldstärken erreicht, je größer die Strahengeschwindigkeit ist. In der Konstanz des Kathodenfalles bei größerer Feldstärke wiederholt sich die bei höheren Drucken auftretende Erscheinung, daß der Kathodenfall unabhängig vom Magnetfeld ist, wenn Kathodenstrahlen und Kraftlinien parallel laufen. Diese letztere Bedingung ist nämlich bei größerer Feldstärke erfüllt.

§ 12. *Kathodenstrahlen geneigt zum Magnetfeld.* — Die in §§ 9, 10 und 11 besprochenen Fälle einer Einwirkung des Magnetfeldes auf den Kathodenfall des Glimmstromes stellen einfache und ausgezeichnete Fälle der Erscheinung dar. Sie schließen alle übrigen Fälle in kontinuierlichem Übergang oder in Übereinanderlagerung der in ihnen isolierten Wirkungen zwischen sich. Es kann kein wissenschaftliches Interesse bieten, die verwickelten Erscheinungen zu beschreiben, die ein Magnet-

feld bei schiefer Richtung der Kathodenstrahlen, bei partiell normalem, partiell parallelem Verlauf derselben, bei größerer oder kleinerer Nähe der Glaswand hervorbringt. Nur soviel sei bemerkt: nach den oben mitgeteilten Untersuchungen liegt es auf der Hand, daß mit der Orientierung der Stromröhre im

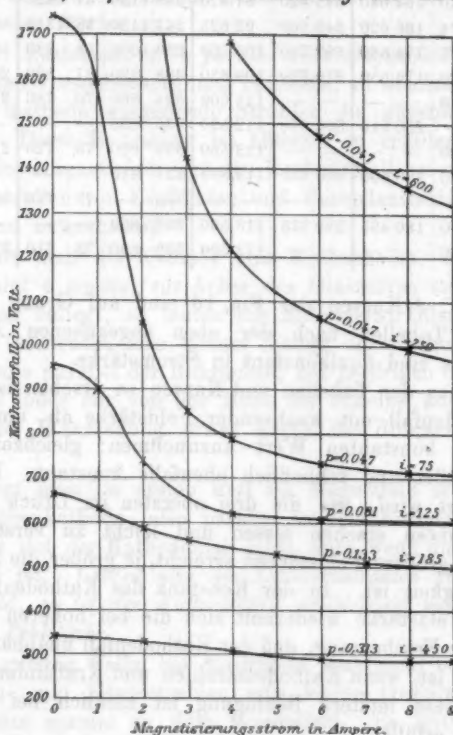


Fig. 16.

Magnetfeld auch dessen Wirkung auf den Kathodenfall des Glimmstromes variiert.

§ 13. Rückblick. — Ein Magnetfeld verlängert oder verkürzt die positive Lichtsäule, je nachdem es das negative Glimmlicht verkürzt oder verlängert; dementsprechend vergrößert oder verkleinert es die auf die positive Lichtsäule entfallende Spannungsdifferenz.

Ein transversales Magnetfeld verringert den Querschnitt der positiven Lichtsäule; dadurch erhöht es das Spannungsgefälle in dieser.¹⁾

Ein longitudinales Magnetfeld verändert das Spannungsgefälle in der positiven Lichtsäule nicht. Dies ist von vornherein zu erwarten; ich habe es indes gelegentlich der hier beschriebenen Versuche auch experimentell festgestellt.

In der Formel des Kathodenfalles, der auf das negative Glimmlicht entfallenden Spannungsdifferenz,

$$K = K_n + \frac{k}{p \cdot f^{1/2}} (i - \alpha \cdot p \cdot f)^{1/2},$$

sind k und f Funktionen der magnetischen Feldstärke.

Ein transversales Magnetfeld verkleinert k und f ; für kleine Feldstärken überwiegt die erste, für größere die zweite Wirkung.

Ein longitudinales Magnetfeld ändert den Kathodenfall nicht; beraubt indessen die Nähe der Glaswand einen Teil der Kathode des negativen Glimmlichtes, so vergrößert das Magnetfeld f und verkleinert so K .

Göttingen, März 1903.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 66. p. 337. 1898; H. Schwienhorst, Diss. Göttingen 1903.

(Eingegangen 9. April 1903.)

3. *Beiträge zu der Lehre von der Lufterlektrizität; von Eduard Riecke.*

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Mathematisch-physikalische Klasse. Heft 1 u. 2. 1903.)

I. Über die Zerstreuung der Elektrizität in abgeschlossenen Räumen.

In der öffentlichen Sitzung der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen am 15. November des vergangenen Jahres habe ich über „neuere Anschauungen der Elektrizitätslehre mit besonderer Beziehung auf Probleme der Lufterlektrizität“ gesprochen. Der allgemeine Teil des Vortrages betraf die Gegenstände, die ich in meinem Lehrbuche der Physik (2. Aufl.) im achten Buche des zweiten Bandes behandelt habe; der spezielle Teil beschäftigte sich mit Anwendungen der allgemeinen Theorie auf einzelne Fragen der lufterlektrischen Forschung; er beruhte auf Rechnungen, zu denen ich eben durch die Ausarbeitung des Vortrages veranlaßt worden war. Ich hatte ursprünglich die Absicht, jene Rechnungen in Anmerkungen zu dem Vortrage zu veröffentlichen. Da aber der wesentliche Inhalt des Vortrages an anderer Stelle erscheinen wird, so ziehe ich vor, jene Rechnungen in selbständiger Weise mitzuteilen.

1. *Grundgleichungen der Theorie der Zerstreuung.* Die Dichte der positiven Ionen in dem den Zerstreuungskörper umgebenden Luftraum sei $\overset{+}{N}$, die der negativen \bar{N} ; die geordneten Geschwindigkeiten der Ionen, wie sie durch äußere Kräfte oder durch Konzentrationsunterschiede erzeugt werden, seien $\overset{+}{g}$ und \bar{g} , ihre Komponenten nach den Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems $\overset{+}{g}_x, \overset{+}{g}_y, \overset{+}{g}_z$ und $\bar{g}_x, \bar{g}_y, \bar{g}_z$. Die Zahl der Ionen, welche in einem ccm in jeder Sekunde neu entstehen, sei q , die Zahl der in derselben Zeit durch Wieder-

vereinigung verschwindenden $\alpha \dot{N} \bar{N}$. Dann ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{\partial \dot{N}^+}{\partial t} = - \left\{ \frac{\partial (\dot{N}^+ g_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\dot{N}^+ g_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\dot{N}^+ g_z)}{\partial z} \right\} + q - \alpha \dot{N} \bar{N},$$

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial t} = - \left\{ \frac{\partial (\bar{N} g_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\bar{N} g_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\bar{N} g_z)}{\partial z} \right\} + q - \alpha \dot{N} \bar{N}.$$

Die in Betracht kommende äußere Kraft sei eine elektrische, welche von der Ladung eines Zerstreuungskörpers und von der verschiedenen räumlichen Dichte der positiven und der negativen Ionen erzeugt wird. Ihre Komponenten seien $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z$; die absoluten Beweglichkeiten der Ionen seien U und V , ihre Diffusionskoeffizienten \dot{k} und \bar{k} , ν bezeichne die Lichtgeschwindigkeit. Dann ist:

$$\dot{N}^+ g_x = \nu U \dot{N}^+ \mathfrak{E}_x - \dot{k} \frac{\partial \dot{N}^+}{\partial x}, \quad \bar{N} g_x = -\nu V \bar{N} \mathfrak{E}_x - \bar{k} \frac{\partial \bar{N}}{\partial x}.$$

Substituieren wir diese Ausdrücke in den vorhergehenden Gleichungen, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \dot{N}^+}{\partial t} = -\nu U \operatorname{div}(\dot{N}^+ \mathfrak{E}) + \dot{k} \Delta \dot{N}^+ + q - \alpha \dot{N} \bar{N},$$

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial t} = \nu V \operatorname{div}(\bar{N} \mathfrak{E}) + \bar{k} \Delta \bar{N} + q - \alpha \dot{N} \bar{N},$$

Die *Ladung des Ions*, das elektrische Elementarquantum in elektrostatischem Maße sei ε ; die Komponenten der in demselben Maße gemessenen *galvanischen Strömung* seien c_x, c_y, c_z . Dann gelten noch die Beziehungen:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = 4\pi \varepsilon (\dot{N} - \bar{N})$$

$$\varepsilon \nu (U \dot{N} + V \bar{N}) \mathfrak{E}_x - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} (\dot{k} \dot{N} - \bar{k} \bar{N}) = c_x,$$

2. Der Sättigungsstrom. Wir betrachten einen schalenförmigen

Raum, der zwischen einem inneren positiv geladenen Konduktor und einem äußeren zur Erde abgeleiteten eingeschlossen ist. Das Volumen des Hohlraumes sei Ω ; dann entstehen in ihm

in einer Sekunde $q\Omega$ positive und ebensoviel negative Ionen. Wir setzen voraus, daß die Ionen in dem elektrischen Felde so schnell verschoben werden, daß der Ionenverlust durch Wiedervereinigung und durch Diffusion vernachlässigt werden kann. Sobald ein stationärer Zustand sich eingestellt hat, müssen alle in einer Sekunde entstandenen positiven Ionen in derselben Zeit durch den äußeren, alle negativen Ionen durch den inneren Konduktor abgeschieden werden. Die Dichte der negativen Ionen an der Oberfläche des inneren Konduktors sei \bar{N}_i , ihre Geschwindigkeit in der Richtung der inneren Normale \bar{g}_i ; ebenso sei die Dichte der positiven Ionen an der äußeren Oberfläche \bar{N}_a , ihre Geschwindigkeit in der Richtung der äußeren Normale \bar{g}_a ; $d\sigma_i$ und $d\sigma_a$ seien Elemente der Oberflächen. Dann ergeben sich die Gleichungen:

$$\Omega q = \int \bar{N}_i \bar{g}_i d\sigma_i = \int \bar{N}_a \bar{g}_a d\sigma_a.$$

Die Mengen von negativer und von positiver Elektrizität, die in einer Sekunde an den inneren und an den äußeren Konduktor abgegeben werden, sind gleich $\epsilon \Omega q$. Bezeichnen wir durch \mathfrak{E} den in elektrostatischem Maße gemessenen Sättigungsstrom, so ist:

$$\mathfrak{E} = \epsilon \Omega q = \epsilon \int \bar{N}_i \bar{g}_i d\sigma_i = \epsilon \int \bar{N}_a \bar{g}_a d\sigma_a.$$

Ist die Dichte der negativen Ionen an der Oberfläche des inneren Konduktors konstant, so ist $\mathfrak{E} = \epsilon \bar{N}_i \int \bar{g}_i d\sigma_i$. Die elektrische Kraft an der Oberfläche des Konduktors sei \mathfrak{F}_i ; dann ist $\bar{g}_i = \nu F \mathfrak{F}_i$, und

$$\mathfrak{E} = \nu F \epsilon \bar{N}_i \int \mathfrak{F}_i d\sigma_i$$

$$\mathfrak{E} = 4\pi \nu V \epsilon \bar{N}_i,$$

wenn ϵ die Ladung des inneren Konduktors bezeichnet. Umgekehrt ergibt sich:

$$\bar{N}_i = \frac{\mathfrak{E}}{4\pi \nu V \epsilon};$$

die Dichte der Ionen ist der Ladung des Konduktors umgekehrt proportional.

3. Der Fall kugelförmiger Konduktoren. Die beiden im vorhergehenden betrachteten Konduktoren seien konzentrische Kugeln von den Halbmessern r_i und r_a . Alle in den Gleichungen enthaltenen veränderlichen Größen sind dann Funktionen des Abstandes r von dem gemeinsamen Mittelpunkte der beiden Kugeln. Bei Vernachlässigung der Diffusion ergeben sich die Gleichungen:

$$\operatorname{div} \mathfrak{F} = 4\pi\varepsilon(\bar{N} - \bar{N}),$$

$$\varepsilon v(U\bar{N} + V\bar{N})\mathfrak{F} = c.$$

Daraus folgt

$$\bar{N}\mathfrak{F} = \frac{c}{\varepsilon v(U+V)} + \frac{V}{U+V} \cdot \frac{\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}}{4\pi\varepsilon},$$

$$\bar{N}\mathfrak{F} = \frac{c}{\varepsilon v(U+V)} - \frac{U}{U+V} \cdot \frac{\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}}{4\pi\varepsilon}.$$

Substituiert man diese Werte in den Gleichungen:

$$q = v U \operatorname{div} (\bar{N}\mathfrak{F}) = -v V \operatorname{div} (\bar{N}\mathfrak{F}),$$

so ergibt sich die Differentialgleichung zur Bestimmung von \mathfrak{F} :

$$\operatorname{div} (\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}) = 4\pi\varepsilon q \frac{U+V}{v U V}.$$

Nun ist:

$$\operatorname{div} \mathfrak{F} = \frac{2\mathfrak{F}}{r} + \frac{d\mathfrak{F}}{dr},$$

$$\operatorname{div} (\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}) = \frac{2\mathfrak{F}^2}{r^2} + \frac{3}{r} \frac{d\mathfrak{F}^2}{dr} + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathfrak{F}^2}{dr^2}.$$

Wir erhalten also für den Fall des Sättigungsstromes die Gleichung:

$$\frac{d^2\mathfrak{F}^2}{dr^2} + \frac{6}{r} \frac{d\mathfrak{F}^2}{dr} + \frac{4}{r^2} \mathfrak{F}^2 = 8\pi\varepsilon q \frac{U+V}{v U V}.$$

Das allgemeine Integral ist:

$$\mathfrak{F}^2 = \frac{4\pi\varepsilon q}{9} \frac{U+V}{v U V} r^2 + \frac{b_1}{r} + \frac{b_2}{r^2},$$

wo b_1 und b_2 Integrationskonstanten sind. Zu ihrer Bestimmung verwenden wir in erster Linie die Bedingung, daß die Dichte \bar{N}_i der positiven Ionen an der Oberfläche der inneren Kugel gleich Null sein muß. Man hat dann:

$$0 = \frac{c_1}{\varepsilon \nu (U + V) \mathfrak{F}_1} + \frac{V}{U + V} \frac{(\operatorname{div} \mathfrak{F})_1}{4\pi \varepsilon},$$

$$\bar{N}_1 = \frac{c_1}{\varepsilon \nu (U + V) \mathfrak{F}_1} - \frac{U}{U + V} \frac{(\operatorname{div} \mathfrak{F})_1}{4\pi \varepsilon}.$$

Die Verbindung beider Gleichungen gibt:

$$\bar{N}_1 = \frac{c_1}{\varepsilon \nu (U + V) \mathfrak{F}_1} \left(1 + \frac{U}{V}\right) = \frac{c_1}{\varepsilon \nu V \mathfrak{F}_1}.$$

Nun ist:

$$\mathfrak{C} = 4\pi r_1^2 c_1, \quad \mathfrak{F}_1 = \frac{c}{r_1^2},$$

somit:

$$\bar{N}_1 = \frac{\mathfrak{C}}{4\pi \varepsilon \nu V c},$$

in Übereinstimmung mit dem in dem vorhergehenden Abschnitt gefundenen Werte.

Eine zweite Bedingung, welcher die Konstanten b_1 und b_4 genügen müssen, ist die, daß an der Oberfläche der inneren Kugel $\mathfrak{F}_1 = c/r_1^2$ sein muß.

Daher ergeben sich zur Berechnung von b_1 und b_4 die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{b_1}{r_1} + \frac{b_4}{r_1^4} &= \frac{c^2}{r_1^4} - \frac{4\pi \varepsilon q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_1^2, \\ \frac{3}{2} \frac{b_1}{r_1} &= -\frac{\mathfrak{C}}{\nu V r_1} - \frac{4\pi \varepsilon q}{3} \frac{U+V}{\nu U V} r_1^2. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} b_1 &= -\frac{3}{2} \frac{\mathfrak{C}}{\nu V} - \frac{8\pi \varepsilon q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_1^3, \\ b_4 &= c^2 + \frac{2\mathfrak{C} r_1^3}{3\nu V} + \frac{4\pi \varepsilon q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_1^6. \end{aligned}$$

Ferner wird:

$$\mathfrak{F}^2 = \frac{c^2}{r^4} - \frac{3}{2} \frac{\mathfrak{C}}{\nu V} \frac{1}{r} \left(1 - \frac{r_1^3}{r^3}\right) + \frac{4\pi \varepsilon q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r^2 \left(1 - \frac{r_1^3}{r^3}\right),$$

$$\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F} = -\frac{\mathfrak{C}}{\nu V r^3} + \frac{4\pi \varepsilon q}{3} \frac{U+V}{\nu U V} r \left(1 - \frac{r_1^3}{r^3}\right),$$

$$N^+ \mathfrak{F} = \frac{1}{2} \frac{q}{\nu U} r \left(1 - \frac{r_1^3}{r^3}\right), \quad \bar{N} \mathfrak{F} = \frac{\mathfrak{C}}{4\pi \varepsilon \nu V r^3} - \frac{1}{2} \frac{q}{\nu V} r \left(1 - \frac{r_1^3}{r^3}\right).$$

Die Bedingung dafür, daß an der Oberfläche der äußeren Kugel \bar{N}_a gleich Null wird, ist danach:

$$(I) \quad \mathfrak{C} = \frac{1}{2} \pi \varepsilon q (r_a^3 - r_1^3) = \varepsilon q \Omega,$$

in Übereinstimmung mit dem früher Gefundenen. Benutzen wir diese Beziehung, so ergibt sich:

$$(II) \quad \begin{cases} \dot{N} \mathfrak{F} = \frac{1}{2} \frac{c}{\nu U \Omega} r \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \right), \\ \bar{N} \mathfrak{F} = \frac{1}{2} \frac{c}{\nu V \Omega} r \left(\frac{r_0^2}{r^2} - 1 \right). \end{cases}$$

4. Theorie einer nicht ganz gesättigten Strömung. Die allgemeinen Gleichungen

$$\dot{N} - \bar{N} = \frac{\text{div } \mathfrak{F}}{4\pi s},$$

$$\nu(U\dot{N} + V\bar{N})\mathfrak{F}_x = c_x + s \frac{\partial}{\partial x} (\dot{k}\dot{N} - \bar{k}\bar{N}),$$

geben:

$$\mathfrak{F}_x \dot{N} = \frac{c_x}{\nu s(U+V)} + \frac{V}{U+V} \frac{\mathfrak{F}_x \text{div } \mathfrak{F}}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{\partial}{\partial x} (\dot{k}\dot{N} - \bar{k}\bar{N}),$$

$$\mathfrak{F}_x \bar{N} = \frac{c_x}{\nu s(U+V)} - \frac{V}{U+V} \frac{\mathfrak{F}_x \text{div } \mathfrak{F}}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{\partial}{\partial x} (\dot{k}\dot{N} - \bar{k}\bar{N}).$$

Da im stationären Zustande $\text{div } c = 0$ ist, so folgt:

$$\text{div } (\dot{N} \mathfrak{F}) = \frac{V}{U+V} \frac{\text{div } (\mathfrak{F} \text{div } \mathfrak{F})}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} (\dot{k} \Delta \dot{N} - \bar{k} \Delta \bar{N}),$$

$$\text{div } (\bar{N} \mathfrak{F}) = -\frac{V}{U+V} \frac{\text{div } (\mathfrak{F} \text{div } \mathfrak{F})}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} (\dot{k} \Delta \dot{N} - \bar{k} \Delta \bar{N}).$$

Substituiert man diese Werte in den Gleichungen:

$$\nu U \text{div } (\dot{N} \mathfrak{F}) = q - \alpha \dot{N} \bar{N} + \dot{k} \Delta \dot{N},$$

$$-\nu V \text{div } (\bar{N} \mathfrak{F}) = q - \alpha \dot{N} \bar{N} + \bar{k} \Delta \bar{N},$$

so ergibt sich:

$$\text{div } (\mathfrak{F} \text{div } \mathfrak{F}) = 4\pi s q \frac{U+V}{\nu U V} - 4\pi s \alpha \frac{U+V}{\nu U V} \dot{N} \bar{N}$$

$$+ \frac{4\pi s}{\nu} \frac{\dot{k} + \bar{k}}{U+V} (\Delta \dot{N} + \Delta \bar{N}).$$

Zur Berechnung der Ionendichten erhält man die Formeln:

$$\dot{N} \mathfrak{F} = \frac{c}{s \nu (U+V)} + \frac{V}{U+V} \frac{\mathfrak{F} \text{div } \mathfrak{F}}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N} - \bar{k} \bar{N}),$$

$$\bar{N} \mathfrak{F} = \frac{c}{s \nu (U+V)} - \frac{U}{U+V} \frac{\mathfrak{F} \text{div } \mathfrak{F}}{4\pi s} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N} - \bar{k} \bar{N}).$$

In den mit α , mit $\overset{+}{k}$ und mit \bar{k} multiplizierten Gliedern setzen wir an Stelle von $\overset{+}{N}$ und \bar{N} die Werte

$$\overset{+}{N}_0 = \frac{q}{3\nu U} \frac{r}{\mathfrak{F}_0} \left(1 - \frac{r_0^3}{r^3}\right) \quad \text{und} \quad \bar{N}_0 = \frac{q}{3\nu V} \frac{r}{\mathfrak{F}_0} \left(\frac{r_0^3}{r^3} - 1\right),$$

welche sich ergeben, wenn der jeweils beobachtete Strom nach der Theorie des Sättigungsstromes berechnet wird. Wir erhalten dann die Gleichungen:

$$\frac{d^2 \mathfrak{F}^2}{dr^2} + \frac{6}{r} \frac{d\mathfrak{F}^2}{dr} + \frac{4}{r^3} \mathfrak{F}^2 = 8\pi\epsilon q \frac{U+V}{\nu UV} - 8\pi\epsilon\alpha \frac{U+V}{\nu UV} \overset{+}{N}_0 \bar{N}_0 \\ + \frac{8\pi\epsilon}{\nu} \frac{\overset{+}{k} + \bar{k}}{U+V} \Delta(\overset{+}{N}_0 + \bar{N}_0),$$

$$\overset{+}{N}\mathfrak{F} = \frac{c}{3\nu(U+V)} + \frac{V}{U+V} \frac{\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}}{4\pi\epsilon} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\overset{+}{k} \overset{+}{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0),$$

$$\bar{N}\mathfrak{F} = \frac{c}{3\nu(U+V)} - \frac{U}{U+V} \frac{\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F}}{4\pi\epsilon} + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\overset{+}{k} \overset{+}{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0).$$

Zur Integration setzen wir:

$$\mathfrak{F}^2 = \frac{4\pi\epsilon q}{9} \frac{U+V}{\nu UV} r^3 + \frac{\Phi_1}{r} + \frac{\Phi_2}{r^4}.$$

Zur Berechnung von Φ_1 und Φ_2 benützen wir die Gleichungen:

$$\frac{d\Phi_1}{dr} + \frac{1}{r^2} \frac{d\Phi_2}{dr} = 0.$$

$$\frac{d\Phi_1}{dr} + \frac{4}{r^3} \frac{d\Phi_2}{dr} = 8\pi\epsilon\alpha \frac{U+V}{\nu UV} r^2 \overset{+}{N}_0 \bar{N}_0$$

$$- \frac{8\pi\epsilon}{\nu} \frac{\overset{+}{k} + \bar{k}}{U+V} r^2 \Delta(\overset{+}{N}_0 + \bar{N}_0).$$

Daraus folgt:

$$\Phi_1 = -\frac{8}{3} \pi\epsilon\alpha \frac{U+V}{\nu UV} \int r^2 \overset{+}{N}_0 \bar{N}_0 dr + \frac{8\pi\epsilon}{3\nu} \frac{\overset{+}{k} + \bar{k}}{U+V} \int r^2 \Delta(\overset{+}{N}_0 + \bar{N}_0) dr,$$

$$\Phi_2 = \frac{8}{3} \pi\epsilon\alpha \frac{U+V}{\nu UV} \int r^5 \overset{+}{N}_0 \bar{N}_0 dr - \frac{8\pi\epsilon}{3\nu} \frac{\overset{+}{k} + \bar{k}}{U+V} \int r^5 \Delta(\overset{+}{N}_0 + \bar{N}_0) dr.$$

Nun ist:

$$\mathfrak{F} \operatorname{div} \mathfrak{F} = \frac{2\mathfrak{F}^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{F}^2}{dr} = \frac{4\pi\epsilon q}{3} \frac{U+V}{\nu UV} r + \frac{3\Phi_1}{2r^2},$$

somit:

$$\begin{aligned} \dot{N}\mathfrak{S} &= \frac{c}{s\nu(U+V)} + \frac{q}{3\nu U} r + \frac{3}{8\pi s} \frac{V}{U+V} \frac{\Phi_1}{r^2} \\ &\quad + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{N}\mathfrak{S} &= \frac{c}{s\nu(U+V)} - \frac{q}{3\nu V} r - \frac{3}{8\pi s} \frac{U}{U+V} \frac{\Phi_1}{r^2} \\ &\quad + \frac{1}{\nu(U+V)} \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0). \end{aligned}$$

An der Oberfläche der inneren Kugel setzen wir näherungsweise:

$$\begin{aligned} 0 = (\dot{N}\mathfrak{S})_i &= \frac{c_i}{s\nu(U+V)} + \frac{q}{3\nu U} r_i + \frac{3}{8\pi s} \frac{V}{U+V} \frac{\Phi_1^i}{r_i^2} \\ &\quad + \frac{1}{\nu(U+V)} \left\{ \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0) \right\}_i \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} (\bar{N}\mathfrak{S})_i &= \frac{c_i}{s\nu(U+V)} - \frac{q}{3\nu V} r_i - \frac{3}{8\pi s} \frac{U}{U+V} \frac{\Phi_1^i}{r_i^2} \\ &\quad + \frac{1}{\nu(U+V)} \left\{ \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0) \right\}_i. \end{aligned}$$

Ihre Verbindung gibt:

$$(\bar{N}\mathfrak{S})_i = \frac{c_i}{\nu s V} + \frac{1}{\nu V} \left\{ \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0) \right\}_i.$$

Außerdem gilt für $r=r_i$ die Gleichung $\mathfrak{S}_i^2 = c^2/r_i^4$,

$$\frac{c^2}{r_i^4} = \frac{4\pi s q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_i^2 + \frac{\Phi_1^i}{r_i} - \frac{\Phi_1^i}{r_i^4}.$$

Für Φ_1^i und Φ_1^i ergeben sich daher die Werte:

$$\Phi_1^i = -\frac{8\pi r_i^3 c_i}{3\nu V} - \frac{8\pi s q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_i^3 - \frac{8\pi s}{3\nu V} r_i^2 \left\{ \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0) \right\}_i.$$

$$\Phi_1^i = c^2 + \frac{8\pi r_i^3 c_i}{3\nu V} + \frac{4\pi s q}{9} \frac{U+V}{\nu U V} r_i^3 + \frac{8\pi s}{3\nu V} r_i^2 \left\{ \frac{d}{dr} (\dot{k}\dot{N}_0 - \bar{k}\bar{N}_0) \right\}_i.$$

Wir setzen dementsprechend:

$$\Phi_1 = \Phi_1^i - \frac{8}{3} \pi s \alpha \frac{U+V}{\nu U V} \int_{r_i}^r r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr + \frac{8\pi s}{3\nu} \frac{\dot{k} + \bar{k}}{U+V} \int_{r_i}^r r^2 \Delta(\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr,$$

$$\Phi_1 = \Phi_1^i + \frac{8}{3} \pi s \alpha \frac{U+V}{\nu U V} \int_{r_i}^r r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr - \frac{8\pi s}{3\nu} \frac{\dot{k} + \bar{k}}{U+V} \int_{r_i}^r r^2 \Delta(\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr.$$

Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich zunächst:

$$\begin{aligned}
 \dot{N}\mathfrak{G} &= \frac{1}{\varepsilon \nu (U+V)} \frac{r^2 c - r_i^2 c_i}{r^2} + \frac{q}{8 \nu U} r \left(1 - \frac{r_i^2}{r^2}\right) - \frac{\alpha}{\nu U} \frac{1}{r^2} \int_{r_i}^r r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\
 &\quad + \frac{1}{\nu (U+V)} \frac{1}{r^2} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) - r_i^2 \left[\frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) \right]_i \right\} \\
 &\quad + \frac{V(\dot{k} + \bar{k})}{\nu (U+V)^2} \frac{1}{r^2} \int_{r_i}^r r^2 \Delta (\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr, \\
 \bar{N}\mathfrak{G} &= \frac{1}{\varepsilon \nu (U+V)} \frac{r^2 c - r_i^2 c_i}{r^2} + \frac{1}{\varepsilon \nu V} \frac{r_i^2 c_i}{r^2} - \frac{q}{8 \nu V} r \left(1 - \frac{r_i^2}{r^2}\right) \\
 &\quad + \frac{\alpha}{\nu V} \frac{1}{r^2} \int_{r_i}^r r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\
 &\quad + \frac{1}{\nu (U+V)} \frac{1}{r^2} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) - r_i^2 \left[\frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) \right]_i \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{\nu V} \frac{r_i^2}{r^2} \left[\frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) \right]_i - \frac{U(\dot{k} + \bar{k})}{\nu (U+V)^2} \frac{1}{r^2} \int_{r_i}^r r^2 \Delta (\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr.
 \end{aligned}$$

Die Ausdrücke vereinfachen sich dadurch, daß im stationären Zustande $r^2 c = r_i^2 c_i$ sein muß. Soll ferner für $r = r_0$ die Dichte der negativen Ionen gleich Null sein, so erhält man nach einer kleinen Umformung:

$$\begin{aligned}
 4 \pi r_i^2 c_i &= \frac{4}{3} \pi \varepsilon q (r_0^3 - r_i^3) - 4 \pi \varepsilon \alpha \int_{r_i}^{r_0} r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\
 &\quad - \frac{4 \pi \varepsilon}{U+V} \left\{ V r_0^2 \left[\frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) \right]_0 + U r_i^2 \left[\frac{d}{dr} (\dot{k} \dot{N}_0 - \bar{k} \bar{N}_0) \right]_i \right\} \\
 &\quad + 4 \pi \varepsilon \frac{U V (\dot{k} + \bar{k})}{(U+V)^2} \int_{r_i}^{r_0} r^2 \Delta (\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr.
 \end{aligned}$$

Nun ist:

$$r^2 \Delta (\dot{N}_0 + \bar{N}_0) = \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d \dot{N}_0}{dr} + r^2 \frac{d \bar{N}_0}{dr} \right),$$

somit:

$$\int_{r_i}^{r_a} r^2 \Delta(\dot{N}_0 + \bar{N}_0) dr = r_a^2 \left[\frac{d\dot{N}_0}{dr} + \frac{d\bar{N}_0}{dr} \right]_a - r_i^2 \left[\frac{d\dot{N}_0}{dr} + \frac{d\bar{N}_0}{dr} \right]_i.$$

Mit Benutzung dieser Werte ergibt sich:

$$4\pi r_i^2 c_i = \frac{4}{3}\pi \varepsilon q (r_a^3 - r_i^3) - 4\pi \varepsilon \alpha \int_{r_i}^{r_a} r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\ + 4\pi \varepsilon \left\{ r_a^2 \bar{k} \left(\frac{d\bar{N}_0}{dr} \right)_a - r_i^2 \dot{k} \left(\frac{d\dot{N}_0}{dr} \right)_i \right\}.$$

 Bezeichnet man den Sättigungsstrom mit \mathfrak{G}_0 , den wirklich beobachteten Strom mit \mathfrak{G} , so wird:

$$(III) \left\{ \begin{aligned} 4\pi \varepsilon \alpha \int_{r_i}^{r_a} r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr &= \mathfrak{G}_0 - \mathfrak{G} \\ &+ 4\pi \varepsilon \left\{ r_a^2 \bar{k} \left(\frac{d\bar{N}_0}{dr} \right)_a - r_i^2 \dot{k} \left(\frac{d\dot{N}_0}{dr} \right)_i \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die Ausdrücke für die Ionendichten können auf die folgende Form gebracht werden:

$$(IV) \left\{ \begin{aligned} \dot{N}\mathfrak{G} &= \frac{q}{3\nu U} r \left(1 - \frac{r_i^3}{r^3} \right) - \frac{\alpha}{\nu U} \frac{1}{r^3} \int_{r_i}^r r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\ &+ \frac{\dot{k}}{\nu U} \frac{1}{r^3} \left\{ r^2 \frac{d\dot{N}_0}{dr} - r_i^2 \left(\frac{d\dot{N}_0}{dr} \right)_i \right\}, \\ \bar{N}\mathfrak{G} &= \frac{q}{3\nu V} r \left(\frac{r_a^3}{r^3} - 1 \right) - \frac{\alpha}{\nu V} \frac{1}{r^3} \int_r^{r_a} r^2 \dot{N}_0 \bar{N}_0 dr \\ &+ \frac{\bar{k}}{\nu V} \frac{1}{r^3} \left\{ r_a^2 \left(\frac{d\bar{N}_0}{dr} \right)_a - r^2 \frac{d\bar{N}_0}{dr} \right\}. \end{aligned} \right.$$

 Die Rechnungen werden dadurch erleichtert, daß man in allen Gliedern, die mit α oder mit k multipliziert sind, an

Stelle von \mathfrak{F} den Wert $\mathfrak{F} = e/r^2$ setzen kann. Zur Bestimmung von α erhält man dann die Gleichung:

$$4\pi\epsilon\alpha\int_{r_i}^r r^2 \overset{+}{N}_0 \bar{N}_0 dr = \mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C} - \frac{4\pi\mathfrak{C}_0}{\nu e} \frac{\overset{+}{k} + \bar{k}}{U+V} \frac{r_a^4 + r_i^4}{\Omega}.$$

Für die durch Diffusion bedingten Korrektionsglieder der Werte von $\epsilon \overset{+}{N}\mathfrak{F}$ und $\epsilon \bar{N}\mathfrak{F}$ ergeben sich die Ausdrücke:

$$\frac{\epsilon \overset{+}{k}}{\nu U} \frac{1}{r^2} \left\{ r^2 \frac{d \overset{+}{N}_0}{dr} - r_i^2 \left(\frac{d \overset{+}{N}_0}{dr} \right)_i \right\} = \frac{\overset{+}{k} \mathfrak{C}_0}{\nu^2 U^2 \Omega e} \frac{r^4 - r_i^4}{r^2},$$

$$\frac{\epsilon \bar{k}}{\nu V} \frac{1}{r^2} \left\{ r^2 \left(\frac{d \bar{N}_0}{dr} \right)_a - r^2 \frac{d \bar{N}_0}{dr} \right\} = - \frac{\bar{k} \mathfrak{C}_0}{\nu^2 V^2 \Omega e} \frac{r_a^4 - r^4}{r^2}.$$

5. *Die Beobachtungen von Harms.*¹⁾ Zur Prüfung der im vorhergehenden entwickelten Theorie bietet sich ein gutes Material in den Beobachtungen, welche Harms in der Physikalischen Zeitschrift veröffentlicht hat. Sie beziehen sich auf die Zerstreuung der Elektrizität von einer Kugel mit dem Halbmesser $r_i = 2,25$ cm, die in einer Glasglocke von 17000 ccm Inhalt aufgehängt war. Die Innenwand der Glocke war mit einem zur Erde abgeleiteten Drahtnetze überkleidet. Ersetzt man die Glocke durch eine Kugel von gleichem Rauminhalte, so ergibt sich für ihren Halbmesser $r_a = 15,96$ cm. Die Kapazität der inneren Kugel berechnet sich daraus zu 2,6 cm.

Die Zerstreuung wurde so beobachtet, daß die Kugel wiederholt auf ein bestimmtes Potential geladen, und daß nach Verlauf verschieden großer Zeiten die noch vorhandene Spannung mit dem Elektrometer bestimmt wurde. Harms hat seine Beobachtungen graphisch dargestellt, indem er auf einer horizontalen Linie die Zeiten, senkrecht dazu die Elektrometerausschläge auftrug. Das einem bestimmten Ausschlage s entsprechende Potential ergibt sich nach der Formel $V = 0,259 \times s$.

Es wurden nun an die von Harms gezeichnete Kurve an verschiedenen Stellen Tangenten gelegt, und so die verschiedenen Werten von s entsprechenden Werte von ds/dt bestimmt. Diese Werte wurden als Funktionen von s graphisch

1) F. Harms, Phys. Zeitschr. 4. p. 11. 1902.

dargestellt, und es wurde dann eine Kurve gezogen, welche sich den erhaltenen Punkten in stetiger Weise so gut wie möglich anschloß. Eine Zusammenstellung der direkt berechneten und der durch graphische Ausgleichung erhaltenen Werte von ds/dt gibt die folgende Tabelle:

s	280	190	175	150	125	100	75
$\frac{ds}{dt}$ ber.	8,78	8,50	8,18	7,73	7,48	6,88	6,39
$\frac{ds}{dt}$ ausgegl.	8,83	8,47	8,28	7,90	7,45	6,88	6,84

Aus den Werten von s und ds/dt wurde weiter die Ladung e der inneren Kugel und die Stärke \mathfrak{E} des Stromes in elektrostatischem Maße berechnet. Es ergab sich hierfür die Tabelle:

s	V (Volt)	e	\mathfrak{E}
280	59,6	0,5205	0,0003330
190	49,2	0,4300	0,0003195
175	45,3	0,3960	0,0003123
150	38,9	0,3395	0,0002980
125	32,4	0,2829	0,0002810
100	25,9	0,2263	0,0002595
75	19,4	0,1697	0,0002391

Der Sättigungsstrom \mathfrak{E}_0 wurde graphisch ermittelt, indem die für ds/dt gezeichnete Kurve dem Gefühl nach verlängert wurde. Auf diesem Wege, der von einer gewissen Willkür nicht frei zu sprechen ist, wurde für den Sättigungsstrom der Wert

$$\mathfrak{E}_0 = 0,0003413$$

in elektrostatischen Einheiten erhalten. Daraus und aus dem Volumen des Hohlraumes ergibt sich

$$(V) \quad sq = 201 \times 10^{-10}.$$

Mit Hilfe der früher angegebenen Formeln wurden nun die Werte von \mathfrak{E}_0^3 , $\epsilon \dot{N}_0^+ \mathfrak{E}_0$, $\epsilon \bar{N}_0^- \mathfrak{E}_0$ und von $\epsilon \dot{N}_0^+$ und $\epsilon \bar{N}_0^-$ berechnet.

Für den Koeffizienten der Wiedervereinigung ergaben sich dann die im folgenden zusammengestellten Werte:

s	280	190	175	150	125	100	75
$\frac{\alpha}{s}$	194 000	406 000	466 000	510 000	495 000	416 000	295 000.

Im Mittel wird:

$$(VI) \quad \frac{\alpha}{s} = 397\,000.$$

Dieser Wert ist von einer ganz anderen Größenordnung als der von McClung¹⁾ gefundene $\alpha/s = 3400$. Über den Grund der außerordentlichen Verschiedenheit vermag ich keine befriedigende Aufklärung zu geben. Ohne Berücksichtigung der Diffusion würde sich für α/s der Wert 444 000 ergeben.

Wahrscheinlich ist der aus den Beobachtungen extrapolierte Wert des Sättigungsstromes nicht richtig; auch die Lage der an die Harmssche Kurve gezogenen Tangenten dürfte nicht genau genug bestimmt sein. Die numerische Rechnung dient daher mehr als Beispiel für die Anwendung der allgemeinen Formeln. Von den durch sie erhaltenen Werten sind nur die für sN_0 ziemlich genau richtig, dem für α erhaltenen lege ich kein Gewicht bei.

Mit Benutzung des Wertes $\alpha/s = 397\,000$ wurden weiter die Werte von ξ^2 , $s\bar{N}$ und $s\bar{N}$ berechnet. Die Ergebnisse der Rechnung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

I. Dichte der positiven Ionen. Werte von $s\bar{N}_0^+$ und $s\bar{N}_0^+ - s\bar{N}^+$.

$r =$	2,25	6	10	13	15,96
$s = 230$					
$s\bar{N}_0^+ \times 10^{10}$	0	64	310	686	1270
$(s\bar{N}_0^+ - s\bar{N}^+) 10^{10}$	0	1	6	28	48
$s = 190$					
$s\bar{N}_0^+ \times 10^{10}$	0	78	376	831	1540
$(s\bar{N}_0^+ - s\bar{N}^+) 10^{10}$	0	1	12	47	84
$s = 175$					
$s\bar{N}_0^+ \times 10^{10}$	0	84	408	902	1670
$(s\bar{N}_0^+ - s\bar{N}^+) 10^{10}$	0	1	16	60	108
$s = 150$					
$s\bar{N}_0^+ \times 10^{10}$	0	98	476	1050	1980
$(s\bar{N}_0^+ - s\bar{N}^+) 10^{10}$	0	2	28	100	184

1) McClung, Phil. Mag. (6) 3. p. 283. 1902.

$r =$	2,25	6	10	18	15,96
$s = 125$					
$\bar{s} \bar{N} \times 10^{10}$	0	118	571	1260	2330
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) \times 10^{10}$	0	4	48	170	306
$s = 100$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	0	148	715	1580	2900
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	0	8	90	328	615
$s = 75$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	0	197	954	2100	3850
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	0	18	224	784	1420

 II. Dichte der negativen Ionen. Werte von $\bar{s} \bar{N}_0$ und $\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}$.

$r =$	2,25	6	10	18	15,96
$s = 230$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	903	857	683	416	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	35	34	31	15	0
$s = 190$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	1090	1040	827	504	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	60	59	51	25	0
$s = 175$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	1190	1130	898	547	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	78	77	67	35	0
$s = 150$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	1380	1315	1050	639	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	125	124	107	60	0
$s = 125$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	1660	1580	1260	766	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	220	218	187	97	0
$s = 100$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	2080	1970	1570	958	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}) 10^{10}$	455	440	328	210	0
$s = 75$					
$\bar{s} \bar{N}_0 \times 10^{10}$	2770	2630	2100	1280	0
$(\bar{s} \bar{N}_0 - \bar{s} \bar{N}_0) \times 10^{10}$	1020	1010	880	550	0

Ein Teil dieser Resultate ist in der beigegebenen Fig. 1 graphisch dargestellt; die Kurven 1, 2, 3 beziehen sich auf die Dichte der positiven Ionen, die Kurven 4, 5, 6 auf die der negativen. Die ausgezogenen Kurven geben die Werte von $s\bar{N}$ und $s\bar{N}$, die gestrichelten die von $s\bar{N}_0$ und $s\bar{N}_0$. Die Kurven 1 und 4 gehören zu $s=230$, die Kurven 2 und 5 zu $s=175$, die Kurven 3 und 6 zu $s=125$.

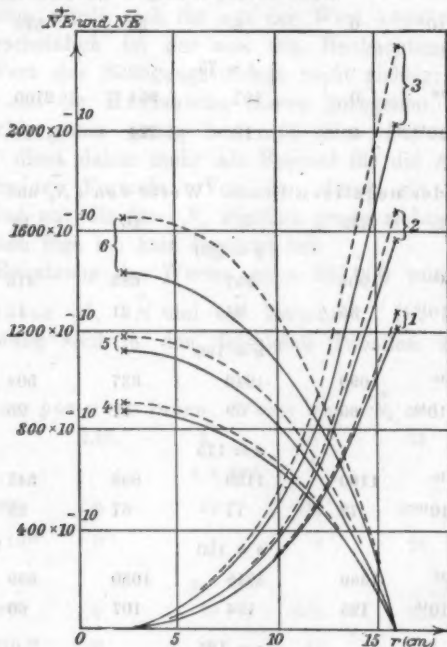


Fig. 1.

Würde man bei der Berechnung an Stelle des Wertes $\alpha = 397000 \times s$ den Wert $\alpha = 3400 \times s$ benutzen, so würde der Unterschied zwischen den ausgezogenen und den gestrichelten Kurven beinahe völlig verschwinden.

6. Zerstreuung in größeren Räumen. Die Gleichung

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - 4\pi s \alpha \int_{r_i}^r r^2 \bar{N}_0^+ \bar{N}_0^- dr - \frac{4\pi \mathcal{E}_0}{rc} \frac{k^+ + k^-}{U + V} \cdot \frac{r_0^4 + r_i^4}{\Omega}$$

zeigt, daß Abweichungen von dem Zustande des Sättigungsstromes aus zwei verschiedenen Gründen eintreten können; entweder weil bei gegebenem Raume Ω die Ladung e zu klein wird, oder weil bei gegebener Ladung e der Raum zu groß wird. Die bei den Versuchen von Harms hervortretenden Abweichungen werden wir dem ersten Falle unterordnen. Man kann aber leicht zeigen, daß der zweite Fall in gewisser Weise auf den ersten reduziert und mit diesem verglichen werden kann. Wir gehen zu diesem Zwecke aus von den Gleichungen:

$$\varepsilon \dot{N}_0^+ = \frac{q^2}{3\nu U} \frac{1}{r^3 \bar{\mathfrak{S}}_0} (r^3 - r_i^3), \quad \varepsilon \dot{N}_0^- = \frac{q^2}{3\nu V} \frac{1}{r^3 \bar{\mathfrak{S}}_0} (r_a^3 - r^3).$$

Die Werte von $\bar{\mathfrak{S}}_0^2$ unterscheiden sich im allgemeinen nur sehr wenig von c^2/r^4 . Bei den Beobachtungen von Harms¹⁾ beträgt für $s = 230$ die Abweichung weniger als $1/800$, für $s = 125$ weniger als $1/100$. Wir können daher für die folgende Betrachtung ohne Bedenken

$$\bar{\mathfrak{S}}_0 = \frac{c}{r^2}$$

setzen und erhalten dann:

$$\varepsilon \dot{N}_0^+ = \frac{q^2}{3\nu U c} (r^3 - r_i^3), \quad \varepsilon \dot{N}_0^- = \frac{q^2}{3\nu V c} (r_a^3 - r^3).$$

Multiplizieren wir Zähler und Nenner dieser Ausdrücke mit dem Faktor x^3 , so ergibt sich:

$$\varepsilon \dot{N}_0^+ = \frac{q^2}{3\nu U x^3 c} (x^3 r^3 - x^3 r_i^3), \quad \varepsilon \dot{N}_0^- = \frac{q^2}{3\nu V x^3 c} (x^3 r_a^3 - x^3 r^3).$$

1) Man kann vermuten, daß die aus Beobachtungen von Harms abgeleiteten Resultate noch durch einen anderen Umstand beeinflusst werden, auf dessen Bedeutung ich erst nachträglich aufmerksam wurde. Die Bedingungen $\dot{N}_i = 0$ und $\dot{N}_a = 0$ lassen sich bei einem nichtgesättigten Strome nur näherungsweise erfüllen; in Wirklichkeit sind bei einem solchen \dot{N}_i und \dot{N}_a nicht Null, sondern besitzen gewisse, allerdings nur kleine Werte. Die aus den Beobachtungen von Harms abgeleiteten Zahlen werden durch die Berücksichtigung dieses Umstandes nur sehr wenig geändert. Insbesondere wird der Wert von α in ungünstigem Sinne beeinflusst; er wird größer, nämlich gleich der Zahl 440 000, die sich ergibt, wenn die Diffusionsglieder weggelassen werden.

Setzen wir:

$$\mathcal{E} = x^3 e, \quad R = x r,$$

so ergeben sich die Formeln:

$$\epsilon \dot{N}_0^+ = \frac{q^2}{3 \nu U \mathcal{E}} (R^3 - R_i^3), \quad \epsilon \dot{N}_0^- = \frac{q^2}{3 \nu V \mathcal{E}} (R_a^3 - R^3).$$

Bei ähnlichen Hohlräumen, die zwischen konzentrischen Kugeln eingeschlossen sind, haben die Ionendichten an entsprechenden Punkten gleiche Werte, wenn die Ladungen der inneren Kugeln sich verhalten wie die Inhalte der Räume.

Wollte man in einem Hohlraume, der von zwei konzentrischen Kugeln von den Halbmessern $R_i = 22,5$ cm und $R_a = 160$ cm begrenzt ist, die Ionendichten erhalten, die wir bei der Berechnung der Versuche von Harms für $s = 230$ gefunden haben, so müßte die Ladung der inneren Kugel auf 520 elektrostatische Einheiten, ihr Potential auf 5960 Volt gebracht werden.

II. Über die Zerstreung in gleichmäßig bewegter Luft.

1. *Bewegung positiver Ionen.* In einem unbegrenzten Raume, in dem die Luft mit konstanter Geschwindigkeit und in unveränderlicher Richtung strömt, werde eine mit der Menge e von negativer Elektrizität geladene Kugel aufgestellt.

Den Mittelpunkt der Kugel machen wir zum Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen x -Achse parallel der Richtung der Luftbewegung sei. Wir betrachten ein *positives Ion*, das sich in der Ebene xy an der durch die Koordinaten x und y bestimmten Stelle befinde. Wir setzen voraus, daß dieses Ion an der Bewegung der Luft teilnehme, daß aber zu der hierdurch bestimmten Geschwindigkeit noch die Geschwindigkeiten hinzukommen, die von der Ladung e erzeugt werden. Die Luft ströme mit der Geschwindigkeit u in der entgegengesetzten Richtung der x -Achse. Dann ergeben sich für die Geschwindigkeiten des Ions die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -u - \nu U e \frac{x}{r^3}, \\ \frac{dy}{dt} &= -\nu U e \frac{y}{r^3}. \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$y \frac{dx}{dt} = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \nu U e \frac{x}{r} - \frac{1}{2} u y^2 \right\},$$

$$y \frac{dy}{dt} = - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \nu U e \frac{x}{r} - \frac{1}{2} u y^2 \right\}.$$

Setzen wir

$$\psi = \nu U e \frac{x}{r} - \frac{1}{2} u y^2,$$

so wird:

$$y \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt} \right) = 0,$$

d. h. die Gleichung

$$\nu U e \frac{x}{r} - \frac{1}{2} u y^2 = \text{Konst.}$$

gibt die Strömungskurve des betrachteten Ions. Setzen wir $x = r \cos \varphi$, so kommt die Gleichung auf die Form:

$$\nu U e \cos \varphi - \frac{1}{2} u y^2 = \text{Konst.}$$

Nun habe das Ion in sehr großer Entfernung von der Zerstreuungskugel, d. h. für $\varphi = 0$ den Abstand b von der x -Achse. Führen wir diesen Abstand an Stelle der Konstanten in die vorhergehende Gleichung ein, so ergibt sich:

$$b^2 - y^2 = \frac{2 \nu U e}{u} (1 - \cos \varphi),$$

oder:

$$b^2 - r^2 \sin^2 \varphi = \frac{2 \nu U e}{u} (1 - \cos \varphi).$$

Für $\varphi = \pi/2$ wird:

$$y^2 = r^2 = b^2 - \frac{2 \nu U e}{u},$$

für $\varphi = \pi$:

$$y^2 = b^2 - \frac{4 \nu U e}{u}.$$

Ferner wird $r = 0$ für

$$\frac{2 \nu U e}{u} \cos \varphi = \frac{2 \nu U e}{u} - b^2.$$

Im besonderen ergeben sich hieraus die folgenden Verhältnisse:

a) Unter den Kurven der ganzen Schar nimmt diejenige eine ausgezeichnete Stellung ein, für welche

$$b^2 = \frac{4 \nu U e}{u}.$$

Ihre Gleichung wird:

$$r^2 \sin^2 \varphi = \frac{2 \nu U e}{u} (1 + \cos \varphi).$$

Für $\varphi = \pi/2$ ergibt sich:

$$r^2 = \frac{2 \nu U e}{u}.$$

Für $\varphi = \pi$:

$$r^2 = \frac{2 \nu U e}{u} \frac{1 + \cos \varphi}{\sin^2 \varphi} = \frac{\nu U e}{u}.$$

b) Ist $b^2 > 4 \nu U e / u$, so hat die Gleichung

$$\cos \varphi = 1 - \frac{b^2}{2 \nu U e / u}$$

keine reelle Lösung mehr; die Bahnen der Teilchen, für welche $b^2 > 4 \nu U e / u$ ist, gehen also nicht mehr durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems.

Für $\varphi = \pi$ wird:

$$y^2 = b^2 - \frac{4 \nu U e}{u}.$$

c) Ist $b^2 = 2 \nu U e / u$, so ist $y = 0$ für $\varphi = \pi/2$; die entsprechende Bahnkurve berührt im Anfangspunkte die y -Achse.

d) Ist

$$\frac{4 \nu U e}{u} > b^2 > \frac{2 \nu U e}{u},$$

so mündet die Kurve im Anfangspunkte des Koordinatensystems unter einem Winkel, der bestimmt ist durch die Gleichung

$$\cos \varphi = -\frac{b^2}{2 \nu U e / u} + 1;$$

sie schneidet die y -Achse in einem Punkte für den

$$y^2 = b^2 - \frac{2 \nu U e}{u}.$$

e) Ist

$$\frac{2 \nu U e}{u} > b^2 > 0,$$

so wird $r = 0$ für

$$\cos \varphi = 1 - \frac{b^2}{2 \nu U e / u}.$$

Ein zweiter Schnittpunkt mit der y -Achse ist nicht vorhanden.

2. *Bahn eines negativen Ions.* Die Gleichungen für die Geschwindigkeit sind:

$$\frac{dx}{dt} = -u + v V e \frac{r}{r^3},$$

$$\frac{dy}{dt} = v V e \frac{y}{r^3}.$$

$$y \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial}{\partial y} \left\{ v V e \frac{x}{r} + \frac{1}{2} u y^2 \right\},$$

$$y \frac{dy}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ v V e \frac{x}{r} + \frac{1}{2} u y^2 \right\}.$$

Die Gleichung der Bahnkurve ist:

$$v V e \cos \varphi + \frac{1}{2} u y^2 = \text{Konst.}$$

Setzen wir wieder für $\varphi = 0$ den Abstand $y = b$, so ergibt sich:

$$y^2 - b^2 = \frac{2 v V e}{u} (1 - \cos \varphi).$$

Eine ausgezeichnete Rolle spielt die Kurve, für welche $b = 0$ ist. Ihre Gleichung wird:

$$y^2 = \frac{2 v V e}{u} (1 - \cos \varphi),$$

$$\text{also wird für } \varphi = \pi/2: y^2 = \frac{2 v V e}{u},$$

$$\text{für } \varphi = \pi: y^2 = \frac{4 v V e}{u}.$$

Endlich wird für $\varphi = 0$:

$$y = 0 \quad \text{und} \quad r^2 = \frac{v V e}{u}.$$

Für irgend einen anderen Wert von b wird:

$$y^2 = b^2 + \frac{2 v V e}{u} (1 - \cos \varphi).$$

Von $\varphi = 0$ bis zu $\varphi = \pi$ wächst daher y^2 von b^2 bis zu $b^2 + 4 v V e/u$.

3. *Zur Erläuterung der Zeichnung.* Von der Gestalt der Bahnkurven gibt die beigegebene Fig. 2 eine Anschauung. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf positive, die gestrichelten auf negative Ionen. O bezeichnet den Mittelpunkt der Zerstreuungskugel. Die Kurven ABO und CBO entsprechen dem ausgezeichneten Falle, in dem

$$b^2 = \frac{4 v U e}{u}.$$

Es ist also

$$DA = DC = 2 \sqrt{\frac{v U e}{u}}.$$

Die Kurven DEF und DEG entsprechen dem Falle $b = 0$. Der Raum FEG würde von den negativen Ionen vollkommen entblößt werden, wenn keine Neubildung von Ionen und keine Diffusion vorhanden wäre.

4. Die Zerstreuung. Läßt man die Kurve AB um BD als Achse rotieren, so umschreibt sie den Raum, in welchem alle in O endigenden Ionenbahnen enthalten sind. Beschreibt man um O eine Kugel, deren Halbmesser gleich OB oder kleiner als OB ist, so werden alle positiven Ionen, die sich in dem Raume ABC bewegen, ihre Ladung an die Oberfläche dieser Kugel abgeben.

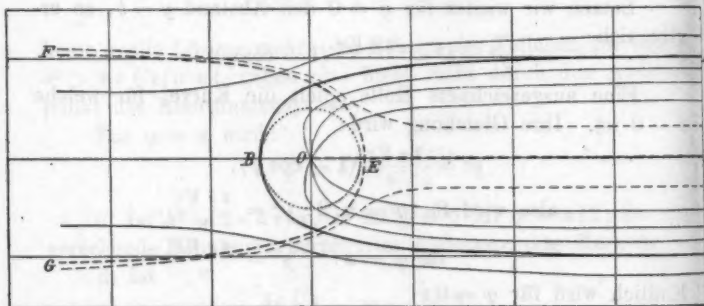


Fig. 2.

In größerem Abstände von O geht die Begrenzung des Raumes ABC in eine Zylinderfläche über, deren Querschnitt gleich $\pi \times DA^2$ ist. Die Zahl der Ionen, die in einer Sekunde durch den Querschnitt gehen, ist:

$$\pi \times DA^2 \times n \dot{N}^+$$

Hier bezeichnet \dot{N}^+ die Anzahl der positiven Ionen in der Volumeneinheit. Die Menge von positiver Elektrizität, welche in 1 sec durch den Querschnitt des Zylinders hindurchgeht, ist:

$$\pi \times DA^2 \times n \dot{N}^+ e.$$

Dieselbe Elektrizitätsmenge muß sich im stationären Zustande in 1 sec auf der Oberfläche der Zerstreuungskugel nieder-

schlagen. Ist also e die Größe ihrer negativen Ladung, so ist die Abnahme in 1 sec:

$$\delta e = \pi \times D A^2 \times u \dot{N}_s,$$

oder, wenn man für DA seinen Wert setzt:

$$\delta e = 4 \pi \nu U e \dot{N}_s.$$

Die Zerstreuung ist unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der sich die Luft bewegt.

Derselbe Wert der Zerstreuung ergibt sich in Übereinstimmung hiermit auch für ruhende Luft, wenn man absieht von dem Einflusse der Neubildung und der Diffusion der Ionen. Dieser Einfluß wird im allgemeinen um so mehr hervortreten, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit der Luft ist; er wird am größten bei ruhender Luft.

5. *Numerische Verhältnisse.* Um eine Vorstellung von den Größenverhältnissen zu bekommen, wie sie in der Wirklichkeit möglich sind, setzen wir beispielsweise:

$$e = 1 \text{ und } u = 100 \text{ cm/sec,}$$

also

$$e/u = 0,01.$$

Dann wird

$$DA = DC = 4,05 \text{ cm,}$$

$$OB = 2,02 \text{ cm,}$$

$$\frac{1}{2} GF = 4,25 \text{ cm,}$$

$$Os = 2,12 \text{ cm.}$$

Machen wir den Halbmesser der Zerstreuungskugel gleich OB , so muß ihr Potential auf 148 Volt gebracht werden. Für die Zerstreuung in der freien atmosphärischen Luft ergibt sich aus Beobachtungen, welche Hr. Dr. Cuomo auf Capri angestellt hat, bei positiver Ladung des Zerstreuungskörpers ein mittlerer Wert von 2,85 Proz. in der Minute. Benutzen wir diesen in der Formel

$$\frac{\delta e}{e} = 4 \pi \nu U \dot{N}_s,$$

so ergibt sich

$$\dot{N}_s = 977 \times 10^{-10}.$$

Für die Zerstreuung negativer Elektrizität gilt die Formel:

$$\frac{\delta e}{e} = 4 \pi v F \bar{N} \epsilon.$$

Nun ist nach den Beobachtungen Cuomos für negative Elektrizität $\delta e/e$ im Mittel gleich 2,87 Proz. in der Minute; daraus folgt:

$$\bar{N} \epsilon = 840 \times 10^{-10}.$$

Für U und V sind hier die Werte $1,29 \times 10^{-8}$ und $1,51 \times 10^{-8}$ genommen, die sich aus Laboratoriumsversuchen für feuchte Luft ergeben haben.

III. Über die Masse der in der Luft enthaltenen Ionen.

1. Der Diffusionskoeffizient und die Beweglichkeit der Ionen.

Ein positives Ion befinde sich in einem elektrostatischen Felde von der Intensität \mathfrak{E} in elektrostatischem Maße. Die elektrische Ladung des Ions bezeichnen wir mit ϵ ; die Geschwindigkeit, die es unter der Wirkung der elektrischen Kraft erhält, sei g . Dann ist

$$g = \overset{+}{U} \epsilon \mathfrak{E}.$$

Im 66. Bande der Wiedemannschen Annalen habe ich eine Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen veröffentlicht, deren Resultate auch auf die Ionenleitung der Gase übertragen werden können. Danach hängt der Faktor $\overset{+}{U}$ ab von der mittleren Weglänge, von der Masse und von der molekularen Geschwindigkeit der Ionen. Bezeichnen wir die Masse eines einzelnen positiven Ions mit μ_p , seine mittlere Weglänge mit l_p , seine molekulare Geschwindigkeit mit u_p , so ist:

$$\overset{+}{U} = \frac{2}{3} \frac{l_p}{\mu_p u_p} = \frac{2}{3} \frac{l_p u_p}{\mu_p \mu_p}.$$

Die Konstante des Gasgesetzes habe für die positiven Ionen den Wert R_p , dann ist:

$$u_p^2 = 3 R_p T,$$

und:

$$\overset{+}{U} = \frac{2 l_p u_p}{9 \mu_p R_p T}.$$

Die Zahl der positiven Ionen in der Volumeneinheit sei $\overset{+}{N}$; aus dem Gasgesetze folgt dann für den Partialdruck der positiven Ionen der Wert:

$$\overset{+}{p} = \overset{+}{N} \mu_p R_p T.$$

Daher wird:

$$\overset{+}{U} = \frac{2}{3} l_p u_p \frac{\overset{+}{N}}{\overset{+}{p}}.$$

Der Faktor $\overset{+}{U}$ steht mit der sogenannten absoluten Beweglichkeit U der positiven Ionen in der Beziehung¹⁾:

$$\varepsilon \overset{+}{U} = \nu U,$$

wo ν die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Führen wir in unserer Gleichung an Stelle von $\overset{+}{U}$ diese absolute Beweglichkeit ein, so ergibt sich:

$$U = \frac{2}{3} l_p u_p \frac{\varepsilon \overset{+}{N}}{\overset{+}{p}}.$$

Auf der anderen Seite besteht zwischen dem Diffusionskoeffizienten $\overset{+}{k}$ der positiven Ionen und ihrer absoluten Beweglichkeit die Beziehung²⁾:

$$U = \overset{+}{k} \frac{\varepsilon \overset{+}{N}}{\overset{+}{p}}.$$

Somit erhält man für den Diffusionskoeffizienten den Ausdruck:

$$\overset{+}{k} = \frac{2}{3} l_p u_p.$$

Ebenso gilt für die negativen Ionen:

$$\overset{-}{k} = \frac{2}{3} l_n u_n.$$

2. *Die molekulare Weglänge der Ionen.* In seiner dynamischen Theorie der Gase hat Maxwell den Fall einer Mischung zweier Gase behandelt und Formeln für die mittleren Weglängen abgeleitet. Bei dem ersten Gase sei die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit N_1 , ihr Durchmesser s_1 , die mittlere molekulare Geschwindigkeit α_1 , die mittlere Weg-

1) E. Riecke, Lehrbuch d. Physik. 2. Aufl., 2. p. 366. 1902.

2) L. c. 2. p. 381.

länge l_1 . Für das zweite Gas gelten dieselben Bezeichnungen mit dem Index 2. Dann ist nach Maxwell:

$$\frac{1}{l_2} = \pi \sqrt{2} N_1 s_1^2 + \frac{\pi}{4} N_2 (s_1 + s_2)^2 \sqrt{\frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{\alpha_1^2}},$$

$$\frac{1}{l_2} = \frac{\pi}{4} N_1 (s_1 + s_2)^2 \sqrt{\frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}{\alpha_2^2}} + \pi \sqrt{2} N_2 s_2^2.$$

Wir werden diese Formeln auf ein ionisiertes Gas anwenden, und zwar zuerst auf das neutrale Gas und auf die in ihm enthaltenen positiven Ionen. Für die Moleküle des neutralen Gases brauchen wir die Zeichen N, l, s, α , für die positiven Ionen die Zeichen N^+, l_p, s_p, u_p . Nun ist die Dichte der positiven Ionen verschwindend klein gegenüber der Dichte der Gasionen; wir können also die mit N^+ behafteten Glieder in den Werten der Weglängen weglassen. Dann ergibt sich:

$$\frac{1}{l} = \pi \sqrt{2} N s^2, \quad \frac{1}{l_p} = \frac{\pi}{4} N (s + s_p)^2 \sqrt{\frac{\alpha^2 + u_p^2}{u_p^2}}.$$

Die Weglänge der Gasmoleküle wird durch die Gegenwart der positiven Ionen nicht verändert, wir können für sie den aus der Gastheorie bekannten Wert benutzen. Für das Verhältnis der Weglängen ergibt sich:

$$\frac{l_p}{l} = \frac{4\sqrt{2}}{\left(1 + \frac{s_p}{s}\right)^2} \sqrt{\frac{u_p^2}{\alpha^2 + u_p^2}}.$$

Außerdem besteht zwischen l_p und u_p noch die Beziehung:

$$l_p u_p = \frac{2}{3} \bar{k}.$$

Ebenso ergeben sich für die negativen Ionen die Gleichungen:

$$\frac{l_n}{l} = \frac{4\sqrt{2}}{\left(1 + \frac{s_n}{s}\right)^2} \sqrt{\frac{u_n^2}{\alpha^2 + u_n^2}}.$$

$$l_n u_n = \frac{2}{3} \bar{k}.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$a_p = \frac{9}{16} \left(1 + \frac{s_p}{s}\right)^2 \frac{\bar{k}}{l}, \quad a_n = \frac{9}{16} \left(1 + \frac{s_n}{s}\right)^2 \frac{\bar{k}}{l},$$

so wird:

$$u_p^2 = a_p^2 + a_p \sqrt{2\alpha^2 + a_p^2}, \quad u_n^2 = a_n^2 + a_n \sqrt{2\alpha^2 + a_n^2}.$$

Diese allgemeinen Gleichungen werden wir nun auf die Ionen der Luft in Anwendung bringen. Für diese ist:

$$\bar{k} = 0,0274, \quad \bar{k} = 0,0420.$$

Für die mittlere Weglänge der Luftmoleküle setzen wir:

$$l = L = 9,1 \times 10^{-6} \text{ cm},$$

für ihre mittlere molekulare Geschwindigkeit:

$$\alpha = 48200 \text{ cm/sec.}$$

Um die Gleichungen zu lösen, nehmen wir für die Verhältnisse s_p/s und s_n/s eine Reihe verschiedener Werte willkürlich an, und berechnen jedesmal die entsprechenden Werte von u_p , l_p und u_n , l_n . Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer in dieser Weise durchgeführten Rechnung. Dabei bezeichnet M die mittlere Masse, Ω das mittlere Volumen eines Luftmoleküls; ω_p und ω_n die Volumina der positiven und der negativen Ionen; endlich bedeutet h die Masse des Wasserstoffatoms. Die Massenverhältnisse sind berechnet mit Hilfe der Gleichungen:

$$\mu_p u_p^2 = \mu_n u_n^2 = M \alpha^2;$$

M/h ist gleich 29,3.

$\frac{s_p}{s} = \frac{s_n}{s}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	4
u_p^2	2744×10^5	5099×10^5	8423×10^5	12973×10^5	51902×10^5
u_n^2	4338×10^5	8238×10^5	15390×10^5	22294×10^5	103210×10^5
u_p	16560	22580	29020	36020	72040
u_n	20830	28700	39230	47210	101590
$l_p \times 10^6$	7,44	5,46	4,25	3,42	1,71
$l_n \times 10^6$	9,07	6,58	4,82	4,00	1,86
l_p/L	0,82	0,60	0,47	0,38	0,19
l_n/L	0,99	0,72	0,53	0,43	0,20
μ_p/h	248	133	81	52	13
μ_n/h	157	82	44	30	6,6
μ_p/M	8,5	4,5	2,8	1,8	0,4
μ_n/M	5,4	2,8	1,5	1,0	0,2
$\frac{\omega_p}{\Omega} = \frac{\omega_n}{\Omega}$	0,125	1	3,375	8	64

Graphisch sind die Resultate in der beigegebenen Fig. 3 dargestellt, die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die positiven, die gestrichelten auf die negativen Ionen. Die Werte s_p/s und s_n/s sind auf der horizontalen Achse abgetragen. Die Kurven 1 geben die Werte von μ_p/M und μ_n/M , die Kurve 2 die Volumenverhältnisse ω_p/Ω und ω_n/Ω . Die Kurven 3 entsprechen den Werten von $u_p \times 10^{-3}$ und $u_n \times 10^{-3}$, die Kurven 4 den Werten von $l_p \times 10^6$ und $l_n \times 10^6$.

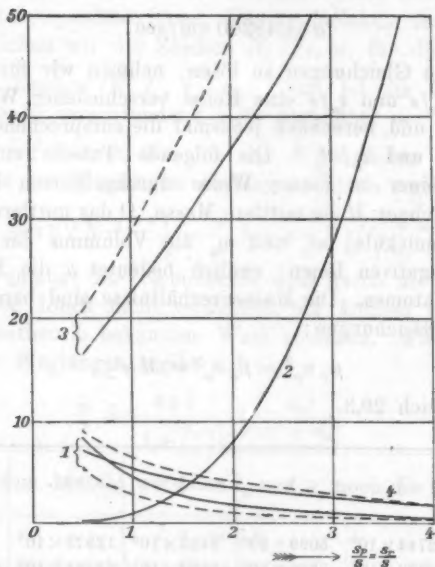


Fig. 3.

3. *Die Masse der Ionen.* Mit Bezug auf die Masse der positiven Ionen ergibt sich aus der Betrachtung der Kurven das Folgende. Bis zu dem Werte $s_p/s = 3$ ist die Masse der positiven Ionen, wie sie aus unseren Rechnungen sich ergibt, größer als die der Luftmoleküle. Für $s_p/s = 3$ wird sie gleich der Masse der letzteren; gleichzeitig wird aber das berechnete Volumen der Ionen 27 mal so groß, als das der Luftmoleküle. Ein solches Verhalten hat sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Man kann also mit ziemlicher Sicherheit den Schluß

ziehen, daß die Masse der positiven Ionen größer als die der Luftmoleküle ist. Bei den negativen Ionen wird der berechnete Wert von μ_p/M gleich 1 für s_p/s gleich 2, also für $\omega_p/\Omega = 8$. Auch ein solches Verhältnis ist nicht sehr wahrscheinlich, man kann daher umgekehrt als wahrscheinlich betrachten, daß auch die Masse der negativen Ionen größer als die der Luftmoleküle ist.

Zu bestimmten Werten für die Massen der Ionen kann man natürlich nur gelangen, wenn man den Gleichungen, die in den beiden ersten Abschnitten aufgestellt worden sind, noch zwei weitere hinzufügt. Die einfachste Annahme, die man zu diesem Zwecke machen kann, ist die, daß die Dichte, das Verhältnis zwischen Masse und Volumen, bei den Ionen dasselbe sei, wie bei der Luft.

Man erhält dann noch die Gleichungen:

$$\frac{\mu_p}{\omega_p} = \frac{M}{\Omega}, \text{ oder } \frac{\mu_p}{M} = \frac{\omega_p}{\Omega},$$

und:

$$\frac{\mu_n}{\omega_n} = \frac{M}{\Omega}, \text{ oder } \frac{\mu_n}{M} = \frac{\omega_n}{\Omega}.$$

Die entsprechenden Werte von μ_p/M und von μ_n/M werden durch die Schnittpunkte der beiden Kurven 1 mit der Kurve 2 bestimmt. Daraus ergeben sich dann die folgenden Werte der für die positiven und für die negativen Ionen charakteristischen Größen:

$$\begin{aligned} \frac{s_p}{s} &= 1,42, & \frac{s_n}{s} &= 1,27, \\ \mu_p/M &= 2,9, & \mu_n/M &= 2,0, \\ u_p &= 28100 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, & u_n &= 33600 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \\ l_p &= 4,4 \times 10^{-6}, & l_n &= 5,6 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Von der gemachten Annahme können die wirklichen Verhältnisse nach der einen oder anderen Seite abweichen; doch ist nicht wahrscheinlich, daß dadurch die Größenordnung der berechneten Werte verändert wird.

4. Über die Masse der durch einen Sättigungsstrom abgeschiedenen Ionen. Wir betrachten einen geschlossenen Raum von der Größe eines Zimmers. Der Halbmesser einer Kugel von gleichem Rauminhalte betrage 250 cm. Um in diesem

Räume einen wenigstens nahezu gesättigten Strom zu erhalten, müssen wir darin eine Kugel von 35 cm Halbmesser aufstellen und zu einem Potentiale von etwa 17 000 Volt laden.¹⁾ Das Volumen des Hohlraumes ist gleich $65,3 \times 10^6$ ccm. Setzen wir die Ladung e des Ions, das elektrische Elementarquantum, nach Planck²⁾ gleich $4,69 \times 10^{-10}$, so ergibt sich aus den Versuchen von Harms³⁾ für die Zahl der in einer Sekunde in der Volumeneinheit gebildeten Ionen der Wert $q = 43$. Hat die innere Kugel eine negative Ladung, so beträgt die Zahl der positiven Ionen, welche in 1 sec auf ihr abgeschieden werden, $43 \times 65,3 \times 10^6 = 28 \times 18^8$. Die Zahl der Luftmoleküle, die in einem Grammmolekül Luft enthalten sind, beträgt nach Planck $5,57 \times 10^{23}$.⁴⁾ Das mittlere Molekulargewicht der Luft ist gleich 29,3. Somit das mittlere Gewicht eines Luftmoleküls $5,26 \times 10^{-23}$ g, und das Gewicht eines positiven Ions der Luft: $1,55 \times 10^{-22}$ g. In dem betrachteten Raume werden also durch den Sättigungsstrom in 1 sec $43,3 \times 10^{-14}$ g positive Ionen an der inneren Kugel abgeschieden. Sollte die abgeschiedene Menge der Ionen den Betrag von 0,01 mg erreichen, so müßte der Sättigungsstrom während einer Zeit von $2,3 \times 10^7$ sec oder 270 Tagen unterhalten werden. Die Aufgabe, die Masse der Ionen der Luft durch eine direkte Wägung zu bestimmen, dürfte hiernach sehr schwer zu lösen sein.

IV. Über Ionenadsorption an der Oberfläche der Erde.

Wie bei dem Erdmagnetismus, so kann man auch bei der Lufterlektrizität zwischen einem beharrlichen Teile der Er-

1) Vgl. die Betrachtungen auf p. 67.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 9. p. 641. 1902.

3) F. Harms, Phys. Zeitschr. 4. p. 11. 1902.

4) Ich benütze die Gelegenheit, um einen Rechenfehler auf p. 648 des zweiten Bandes meines Lehrbuches der Physik (II. Aufl.) zu berichtigen. Das Volumen von 2 g Wasserstoff, das Volumen des Grammmoleküls im gasförmigen Zustande, ist dort gleich $1,11 \times 10^4$ ccm gesetzt, statt gleich $2,22 \times 10^4$ ccm. Die Zahl der Gasmoleküle, die bei normalem Drucke und bei einer Temperatur von 0° Cels. in einem ccm enthalten sind, berechnet sich dann zu 25×10^{18} . Die Abweichung von der bei Planck angegebenen Zahl (28×10^{18}) erklärt sich aus einer Vernachlässigung, die ich gemacht habe, um die Rechnung zu erleichtern.

scheinung und zwischen einem veränderlichen unterscheiden. Nur überwiegen auf dem Gebiete der Luftelektrizität die wechselnden Vorgänge so, daß der bleibende Kern nur schwer zu erkennen ist. Wir nehmen bei den folgenden Betrachtungen an, daß den luftelektrischen Erscheinungen eine zeitlich konstante negative Ladung der Erdoberfläche zu Grunde liege; ihr entspreche eine bestimmte, ebenso unveränderliche Verteilung von positiven und von negativen Ionen in der Luft. Es liegt dann die wohl zuerst von Elster und Geitel aufgeworfene Frage nahe, ob zwischen der negativen Ladung der Erdoberfläche und der Verteilung der positiven und negativen Ionen in der Atmosphäre nicht ein bestimmter Zusammenhang bestehe. In der Tat wird ein solcher wahrscheinlich gemacht durch die sogenannte Adsorption der Ionen.¹⁾ Wenn wir irgend einen Körper mit einem ionisierten Gase in Berührung bringen, so werden die Ionen infolge ihrer molekularen Bewegung mit seiner Oberfläche zusammenstoßen. Der Ionengehalt der Luft wird dabei verringert, sei es nun, daß die Ionen selbst an der Oberfläche des Körpers haften bleiben, oder daß sie nur ihre elektrische Ladung an dieselbe abgeben. Das Gesetz dieser *Ionenadsorption* kann hypothetisch in folgender Weise formuliert werden. Die Zahl der Ionen, die sich in einer Sekunde auf einem qcm der Oberfläche niederschlagen, ist proportional ihrer molekularen Geschwindigkeit und proportional ihrer Dichte. Wir können hiernach die Zahlen von positiven und von negativen Ionen, die in 1 sec auf einem qcm niedergeschlagen werden, durch die Ausdrücke darstellen:

$$x u_p \bar{n}, \quad y u_n \bar{n}.$$

Hier sind x und y konstante Koeffizienten, die wir als die *Koeffizienten der Adsorption* bezeichnen wollen; u_p und u_n sind die molekularen Geschwindigkeiten, \bar{n} und \bar{n} die Ionendichten. Man kann die vorstehenden Ansätze auf mancherlei andere Formen bringen, wenn man an Stelle von u_p und u_n Größen einführt, die mit ihnen proportional sind, z. B. die absoluten Beweglichkeiten, die Diffusionskoeffizienten. Wir werden diese

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 373. 1902.

Möglichkeiten nicht verfolgen, sondern bei den ursprünglichen Ansätzen bleiben.

Wenn die negative Ladung der Erdoberfläche auf Ionenadsorption beruhen soll, so muß die Adsorption der negativen Ionen größer sein als die der positiven. Sobald aber eine negative Ladung sich gebildet hat, tritt zu der Wirkung der Adsorption noch die der elektrischen Verschiebung hinzu. Die gegen die Erde gerichtete elektrostatische Kraft habe unmittelbar an der Oberfläche den Wert \mathcal{E} . Sie erteilt den positiven Ionen die Geschwindigkeit $c U \mathcal{E}$, den negativen die Geschwindigkeit $c V \mathcal{E}$. Hier bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit, U und V sind die absoluten Beweglichkeiten der Ionen. Die Produkte $x u_p$ und $y u_n$ kann man als Geschwindigkeiten betrachten, die aus der Adsorption resultieren. Bei den positiven Ionen summieren sich aber die Wirkungen von Adsorption und von elektrischer Verschiebung, bei den negativen ist diese letztere Wirkung der ersteren entgegengerichtet. Somit ergeben sich für die Mengen der positiven und der negativen Ionen, die in 1 sec auf einem qcm der Erdoberfläche abgeschieden werden, die Ausdrücke:

$$x u_p \bar{n} + c U \mathcal{E} \bar{n} \quad \text{und} \quad y u_n \bar{n} - c V \mathcal{E} \bar{n}.$$

Soll die Ladung der Erde keine Änderung erleiden, so müssen diese Ausdrücke einander gleich sein, und wir erhalten:

$$c(U \bar{n} + V \bar{n}) \mathcal{E} = y u_n \bar{n} - x u_p \bar{n}.$$

An Stelle der molekularen Geschwindigkeiten u_p und u_n können wir mit Hilfe der in dem dritten Abschnitte angegebenen Formeln die absoluten Beweglichkeiten U und V einführen. Setzen wir auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes:

$$\mu_p R_p = \mu_n R_n = 83 \times 10^6 = P,$$

so wird:

$$u_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{s} \cdot P T \cdot \frac{U}{l_p},$$

$$u_n = \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{s} \cdot P T \cdot \frac{V}{l_n}.$$

Hier bezeichnen l_p und l_n die molekularen Weglängen der positiven und der negativen Ionen.

Substituieren wir diese Werte in der vorhergehenden Gleichung, so ergibt sich:

$$(I) \quad c(U_n^+ + V_n^-) \mathcal{E} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{e} \cdot P T \cdot \left(\frac{y V_n^-}{l_n} - \frac{x U_n^+}{l_p} \right).$$

Wir nehmen weiter an, daß zwischen den Produkten U_n^+ , V_n^- und den Zerstreuungskoeffizienten \bar{a}^+ und \bar{a}^- die im zweiten Abschnitte abgeleitete Beziehung bestehe:

$$\bar{a}^+ : \bar{a}^- = V_n^- : U_n^+.$$

Dann kann man die Gleichung I auch auf die folgende Form bringen:

$$(\bar{a}^+ + \bar{a}^-) \mathcal{E} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P T}{e} \left(\frac{y}{l_n} \bar{a}^+ - \frac{x}{l_p} \bar{a}^- \right)$$

oder

$$(II) \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P T}{e} \cdot \frac{\frac{y}{l_n} \bar{a}^+ - \frac{x}{l_p} \bar{a}^-}{\frac{\bar{a}^+}{x} + 1}.$$

Aus der letzten Gleichung lassen sich zwei allgemeine Folgerungen ziehen:

1. Es muß jedenfalls

$$y > x \cdot \frac{l_n}{l_p} \cdot \frac{\bar{a}^-}{\bar{a}^+},$$

der Adsorptionskoeffizient der negativen Ionen größer als der der positiven sein.

2. Die elektrische Kraft und die Dichte der negativen Ladung der Erdoberfläche müssen um so kleiner sein, je mehr die Zerstreuung negativer Ladungen über die positiver überwiegt.

Die Sätze folgen aus der Annahme, daß die negative Ladung der Erdoberfläche eine Folge der Ionenadsorption sei. Man sieht aber leicht, daß noch eine zweite Annahme hinzutreten muß. Die Ionenadsorption bedingt eine fortwährende Abnahme der Ionendichte, soll der betrachtete Zustand ein wirklich stationärer sein, so muß dieser Verlust immer wieder ausgeglichen werden, sei es durch Neubildung von Ionen, sei es durch Diffusion oder durch strömende Bewegungen, welche immer neue Luftmengen von normalem Ionengehalt der Erdoberfläche zuführen.

Es ist von Interesse, die Gleichungen (I) und (II) soweit möglich in numerischer Form zu schreiben.

Bei Gleichung (I) möge für \mathcal{E} der aus den Beobachtungen von Elster und Geitel folgende Wert $300 \mathcal{E} = 2,21$ benutzt werden. Für U und V setzen wir die für feuchte Luft geltenden Werte $U = 1,37$, $V = 1,51$. Dann ergibt sich:

$$(I) \quad 2,21 \times (1,37 \overset{+}{n} + 1,51 \overset{-}{n}) = 650 \times 10^{20} \left(1,51 \frac{y}{l_n} \overset{-}{n} - 1,37 \frac{x}{l_p} \overset{+}{n} \right).$$

Die Zahl der positiven Ionen, die bloß infolge der elektrischen Anziehung in 1 sec auf einem qcm des Erdbodens niedergeschlagen werden, beträgt

$$2,21 \times 1,37 \times \overset{+}{n} = 3,02 \times \overset{+}{n};$$

die Menge von positiver Elektrizität, die dadurch in einer Sekunde einem qcm der Erdoberfläche zugeführt wird, $14,2 \times \overset{+}{n} \times 10^{-10}$ elektrische Einheiten. Dabei kann man für die Dichte der konstanten negativen Ladung der Erdoberfläche nach den Beobachtungen von Elster und Geitel den Wert von 59×10^{-8} elektrostatischen Einheiten annehmen.

Bei der numerischen Fassung von Gleichung (II) benutzen wir den Wert von $\frac{-}{a}/\overset{+}{a}$, der sich aus den Beobachtungen von Dr. Cuomo auf Capri ergeben hat,

$$\frac{\frac{-}{a}}{\overset{+}{a}} = 1,01.$$

Wir erhalten dann:

$$(II) \quad \mathcal{E} = 1,08 \times 10^{20} \left(\frac{y}{l_n} - 1,01 \frac{x}{l_p} \right).$$

Daraus folgt:

$$y = 1,01 \frac{l_n}{l_p} x + 0,93 \times 10^{-20} \times \mathcal{E} l_n,$$

also da $l_n > l_p$, auch y jedenfalls größer als x .

Eine Prüfung der abgeleiteten Formeln ist nicht möglich, da es an zusammenhängenden Reihen von Messungen fehlt.

(Eingegangen 5. Mai 1903.)

**4. Über die Dispersion der sichtbaren und ultravioletten Strahlen in Wasser und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen;
von Ernst Flatow.**

(Auszug aus der Berliner Inaugural-Dissertation.)

Einleitung.

§ 1. Die vorliegende Arbeit verfolgt hauptsächlich den Zweck, den Einfluß der Temperatur auf die Dispersion zu untersuchen. Soweit es sich um den sichtbaren Teil des Spektrums handelt, haben sich zahlreiche Beobachter mit dieser Aufgabe beschäftigt; jedoch lassen sich die von ihnen erhaltenen Resultate theoretisch nicht mit Sicherheit verwerten. Dies ist erst dann möglich, wenn man die Beobachtungen über größere Spektralgebiete ausdehnt und auch die ultravioletten Strahlen mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Der erste, der dies getan hat, ist Hr. Micheli¹⁾, welcher verschiedene feste Körper von diesem Standpunkt aus untersucht und bei allen qualitativ dasselbe Verhalten gefunden hat. Es entsteht nun die Frage, ob auch bei den durchsichtigen Flüssigkeiten die Änderung der Dispersion mit der Temperatur von einem gemeinsamen Gesetz beherrscht wird. Aus den früheren, im sichtbaren Gebiet angestellten Beobachtungen läßt sich vermuten, daß in der Tat ein solches Gesetz existiert, welches aber von dem für die festen Körper geltenden abweicht. Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung von Hrn. Dr. Martens entstanden ist, führt diese Untersuchung für zwei ausgewählte Flüssigkeiten, Wasser und Schwefelkohlenstoff, durch und bestätigt die ausgesprochene Vermutung.

I. Methoden und Apparate.

§ 2. Um die Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen, hat der Verfasser die von Hrn. Martens²⁾

1) F. J. Micheli, Ann. d. Phys. 4. p. 772. 1901.

2) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 3. p. 150. 1902.

angegebene, auf Anwendung eines Zwillingssprisma beruhende Methode benutzt.¹⁾

Ein aus einer völlig planparallelen Quarzplatte geschnittener Ring r (Fig. 1) wird mit den beiden planparallelen, senkrecht zur Achse geschliffenen Quarzplatten p_1 und p_2 bedeckt. In dem so gebildeten Hohlraum befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem unbekannten Brechungsindex n , und außerdem ein Zwillingssprisma Z aus Quarz (optische Achse ||

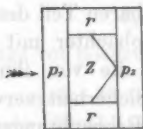


Fig. 1.

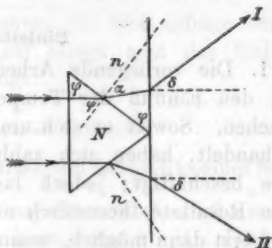


Fig. 2.

der brechenden Kante) mit dem bekannten Index N , dessen brechende Winkel φ je etwa 30° betragen. Das Prisma wird zwischen den Spektrometerobjektiven so justiert, daß seine brechenden Kanten vertikal stehen.

Das vom Kollimator kommende Strahlenbündel fällt senkrecht auf den Prismenkörper auf und wird beim Durchgang in zwei Bündel I und II (Fig. 2) geteilt, deren Winkelabstand 2δ photographisch gemessen wird.

Erklärt man einen Hilfswinkel ψ durch die Gleichung:

$$(1) \quad \sin \varphi = N \sin \psi$$

und berechnet die Größe α aus der Beziehung

$$(2) \quad \lg \left(\alpha - \frac{\varphi}{2} \right) = \lg \frac{\varphi}{2} \lg \frac{\psi - \delta}{2} \cos \frac{\psi + \delta}{2},$$

so ergibt sich

$$(3) \quad n = \frac{\sin \psi}{\sin \alpha}.$$

Die beschriebene Methode ist auch auf stark absorbierte Strahlen anwendbar und erlaubt die Exponenten mit einer

1) Über Fehlerquellen, Justierung, Berechnung der absoluten Indizes etc. vgl. die Dissertation.

Genauigkeit von einigen Einheiten der fünften Dezimale zu bestimmen.

Für N wurden die von Hrn. Martens¹⁾ bestimmten Werte genommen, die bei den verschiedenen Temperaturen mit Hülfe der von Hrn. Micheli²⁾ erhaltenen Resultate korrigiert wurden. δ wurde durch Drehung der Kamera und Ausmessung der photographischen Platte auf der Teilmaschine bestimmt.

§ 3. Für die Beobachtungen stand das von Hrn. Martens³⁾ beschriebene Spektrometer zur Verfügung. Um die Messungen bei verschiedenen Temperaturen vornehmen zu können, benutzte ich ein von Schmidt & Haensch hergestelltes Er-

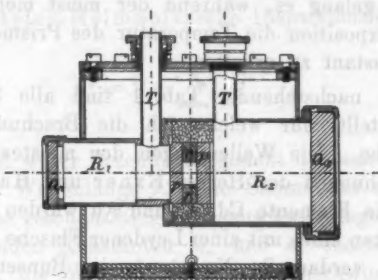


Fig. 3.

hitzungsgefäß, von dem die Fig. 3 einen vertikalen Durchschnitt darstellt. Die vom Kollimator kommenden Strahlen durchlaufen zunächst die Quarzplatte Q_1 und das Durchsichtsröhr R_1 , werden alsdann in der oben beschriebenen Weise durch den Prismenkörper abgelenkt und treten schließlich nach dem Durchgang durch die Quarzplatte Q_2 in das Kameraobjektiv ein. Die beiden Durchsichtsröhre R_1 und R_2 sind allseitig von dem Heizraum umgeben, von dem sie jedoch vollkommen dicht abgeschlossen sind. Die Röhre T dienen zur Einführung von Thermometern. Das ganze Gefäß ist außen mit Asbest bekleidet.

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 621. 1901.

2) F. J. Micheli, l. c.

3) F. F. Martens, l. c.

Für die Messungen bei 0° und -10° wurde der Heizraum mit schmelzendem Eis bez. einer Kältemischung gefüllt. Um höher liegende Temperaturen recht konstant zu erhalten, wurde ein größeres Bassin, das mehrere Liter Wasser enthielt, durch einen Brenner von geeigneter Flammenhöhe auf einer möglichst konstanten Temperatur, z. B. von 60° , gehalten. Von diesem Bassin aus wurde das Wasser durch den Heizraum des Erhitzungsgefäßes geleitet, wo es das Durchsichtrohr beständig umspülte. Das abfließende Wasser, dessen Temperatur sich inzwischen nur wenig erniedrigt hatte, wurde in kurzen Zeiträumen wieder in das Bassin zurückgegossen. Auf diese Weise gelang es, während der meist mehrere Stunden dauernden Exposition die Temperatur des Prismenkörpers auf etwa $\frac{1}{2}^\circ$ konstant zu erhalten.

§ 4. In nachstehender Tab. 1 sind alle Spektrallinien zusammengestellt, für welche ich die Brechungsexponenten bestimmt habe. Die Wellenlängen der meisten Linien sind den Untersuchungen der Herren Exner und Haschek¹⁾ entnommen. Die Elemente Cd, Al und Au wurden in dem elektrischen Funken eines mit einer Leydener Flasche ausgerüsteten Induktoriums verdampft, Na wurde im Bunsenbrenner zum Leuchten gebracht.

Tabelle 1.

Nr.	Element	λ in Luft	λ im Vakuum	Nr.	Element	λ in Luft	λ im Vakuum
1	Cd	214,45	214,52	10	Cd	340,36	340,45
2	Cd	219,47	219,54	11	Cd	361,19	361,29
3	Cd	226,51	226,58	12	Al	394,41	394,52
4	Cd	231,29	231,36	13	Cd	441,59	441,71
5	Au	242,81	242,88	14	Cd	467,83	467,96
6	Cd	257,32	257,39	15	Cd	480,01	480,14
7	Au	267,61	267,69	16	Cd	508,60	508,74
8	Cd	274,87	274,95	17	Cd	583,85	584,00
9	Al	308,23	308,31	18	Na	589,31	589,47

1) F. Exner u. E. Haschek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106. IIa. 1898.

II. Die Ketteler-Helmholtzsche und die Lorentz-Plancksche Dispersionsformel.

§ 5. Unter den Dispersionsformeln, die von den verschiedenen Theoretikern aufgestellt worden sind, ist die Ketteler-Helmholtzsche bisher wohl am meisten auf ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung geprüft worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß die experimentell gefundenen Brechungsexponenten der verschiedenen Substanzen sich in der Tat recht gut durch diese Gleichung darstellen lassen.

Die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel lautet:

$$(4) \quad n^2 = 1 + \sum \frac{m_x \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_x^2}.$$

Hierin ist n der Brechungsexponent der betreffenden Substanz für die Wellenlänge λ . Die Summe ist zu erstrecken über sämtliche resonanzfähigen Eigenschwingungen, deren jede durch die beiden Konstanten m_x und λ_x charakterisiert ist, von denen λ_x die Wellenlänge der Eigenschwingung angibt. $1 + \sum m_x$ ist nach der Theorie gleich der Dielektrizitätskonstante der Substanz.

§ 6. Die einfachste Form nimmt Gleichung (4) an, wenn nur eine resonanzfähige Eigenschwingung vorhanden ist; dann wird:

$$(5) \quad n^2 = 1 + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

In der Natur kommt dieser Fall nur selten vor, obwohl im allgemeinen die Dispersion und die Absorption einer Substanz wesentlich von der dem betreffenden Spektralbereich am nächsten liegenden Eigenschwingung abhängt. Berücksichtigt man noch andere, bei sehr kleiner Wellenlänge liegende Eigenschwingungen, so kann man für Gleichung (4) schreiben:

$$(6) \quad n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

Diese Formel ist besonders wichtig, weil sie die Brechungsexponenten der meisten durchsichtigen Substanzen im sichtbaren Gebiet befriedigend darstellt.

Den Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen, sofern sich diese überhaupt bemerkbar machen, kann man durch ein Glied $-k\lambda^2$ mit genügender Annäherung berücksichtigen, wodurch Gleichung (4) die Form annimmt:

$$(7) \quad n^2 = m + \frac{m'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k\lambda^2.$$

Die Konstanten m , m' und λ' dieser Formel hat der Verfasser für Wasser und Schwefelkohlenstoff aus den im Vakuum gemessenen Exponenten und Wellenlängen berechnet; für k wurden die Martenschen Werte genommen.

§ 7. Eine andere Dispersionsformel ist die Lorentz-Plancksche, welche in ihrer einfachsten Form, falls man nur eine einzige Eigenschwingung annimmt, lautet:

$$(8) \quad \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \frac{1}{g} \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right),$$

worin λ_0 die Wellenlänge der Eigenschwingung und g eine der Anzahl der resonierenden Moleküle in der Volumeneinheit proportionale Konstante ist. Diese Gleichung kann man auch in der Form schreiben:

$$(9) \quad n^2 = 1 + \frac{\frac{3g}{1-g}\lambda^2}{\lambda^2 - \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{1-g}} \right)^2}.$$

Vergleicht man diese Formel mit Gleichung (5), so erkennt man, daß beide vollständig identisch sind, wenn man die darin vorkommenden Konstanten nur als solche betrachtet und von ihrer physikalischen Bedeutung absieht. Der wesentlichste Unterschied zwischen den beiden Theorien ist der, daß sie zu zwei verschiedenen Werten für die Eigenschwingung führen, die im Verhältnis $\sqrt{1-g}$ zueinander stehen. Wir werden darauf anläßlich der für Schwefelkohlenstoff erhaltenen Resultate noch zurückkommen.

III. Resultate.

a) Wasser.

§ 8. Das Wasser ist im ultravioletten Spektralbereich bisher nur von Hrn. Simon ¹⁾ untersucht worden und zwar bei Zimmertemperatur. Wendet man auf die Resultate des Hrn. Simon die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel an, wie es Hr. Martens getan hat, so zeigen sich zwischen den berechneten und beobachteten Werten mitunter recht erhebliche Unterschiede, die nur durch die Annahme erklärt werden können, daß die Wellenlängen, die zu den gemessenen Exponenten gehören sollen, nicht richtig angegeben sind. Aus diesem Grunde war eine neue Bestimmung der Indizes erwünscht.

Benutzt wurde stets destilliertes Wasser, welches vor jeder Messung durch Filtrieren und Auskochen von Staubteilchen und von Luft befreit worden war. Die folgenden Tab. 2 und 3 geben die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 2.

Relative Brechungsexponenten des Wassers.

λ	0°	20°	40°	60°	80°
214	1,40500	1,40897	1,40144	1,39762	1,39308
219	1,39987	1,39883	1,39631	1,39251	1,38798
226	1,39360	1,39257	1,39001	1,38624	1,38169
231	1,38982	1,38878	1,38625	1,38247	1,37795
242	1,38210	1,38103	1,37849	1,37475	1,37024
257	1,37447	1,37344	1,37093	1,36719	1,36269
267	1,37007	1,36904	1,36656	1,36285	1,35837
274	1,36739	1,36637	1,36387	1,36019	1,35573
308	1,35768	1,35671	1,35424	1,35059	1,34618
340	1,35139	1,35044	1,34800	1,34436	1,33999
361	1,34884	1,34738	1,34497	1,34136	1,33702
394	1,34457	1,34366	1,34124	1,33765	1,33334
441	1,34071	1,33981	1,33741	1,33385	1,32956
467	1,33903	1,33815	1,33577	1,33225	1,32797
480	1,33834	1,33750	1,33516	1,33163	1,32734
533	1,33582	1,33499	1,33266	1,32916	1,32493
589	1,33381	1,33300	1,33069	1,32718	1,32300

1) H. Th. Simon, Wied. Ann. 53. p. 553. 1894.

Tabelle 3.
Absolute Brechungsponenten des Wassers.

λ	0°			20°			40°			60°			80°		
	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ
214	1,40846	1,40546	0	1,40440	1,40440	0	1,40184	1,40184	0	1,39800	1,39800	0	1,39343	1,39343	0
219	1,40092	1,40089	+ 7	1,39929	1,39931	+ 6	1,39670	1,39675	+ 5	1,39298	1,39298	+ 5	1,38893	1,38896	+ 3
226	1,39405	1,39416	+ 11	1,39229	1,39307	+ 8	1,39040	1,39051	+ 11	1,38661	1,38670	+ 9	1,38204	1,38218	+ 9
231	1,39027	1,39040	+ 13	1,38920	1,38932	+ 12	1,38664	1,38677	+ 13	1,38284	1,38297	+ 13	1,37880	1,37840	+ 10
242	1,38254	1,38268	+ 14	1,38144	1,38159	+ 15	1,37887	1,37905	+ 18	1,37511	1,37528	+ 17	1,37068	1,37072	+ 14
257	1,37490	1,37487	+ 7	1,37384	1,37390	+ 6	1,37180	1,37137	+ 7	1,36754	1,36763	+ 9	1,36302	1,36310	+ 8
267	1,37050	1,37050	0	1,36944	1,36944	0	1,36693	1,36693	0	1,36330	1,36320	0	1,35870	1,35870	0
274	1,36781	1,36775	- 6	1,36676	1,36671	- 5	1,36424	1,36419	- 5	1,36053	1,36047	- 6	1,35606	1,35600	- 6
308	1,35810	1,35808	- 2	1,35710	1,35708	- 2	1,35461	1,35461	0	1,35093	1,35093	0	1,34650	1,34652	+ 2
340	1,35180	1,35182	+ 2	1,35082	1,35085	+ 3	1,34836	1,34842	+ 6	1,34470	1,34478	+ 8	1,34031	1,34041	+ 10
361	1,34875	1,34875	0	1,34776	1,34780	+ 4	1,34533	1,34539	+ 6	1,34170	1,34176	+ 6	1,33734	1,33743	+ 9
394	1,34498	1,34495	- 3	1,34403	1,34402	- 1	1,34159	1,34163	+ 4	1,33798	1,33803	+ 5	1,33365	1,33372	+ 7
441	1,34111	1,34105	- 6	1,34018	1,34014	- 4	1,33776	1,33777	+ 1	1,33418	1,33420	+ 2	1,32987	1,32992	+ 5
467	1,33843	1,33837	- 6	1,33852	1,33848	- 4	1,33612	1,33612	0	1,33257	1,33256	- 1	1,32828	1,32831	+ 3
480	1,33874	1,33869	- 5	1,33786	1,33781	- 5	1,33550	1,33546	- 4	1,33195	1,33190	- 5	1,32765	1,32765	0
533	1,33621	1,33618	- 3	1,33535	1,33532	- 3	1,33300	1,33298	- 2	1,32948	1,32944	- 4	1,32523	1,32521	- 2
589	1,33420	1,33420	0	1,33336	1,33336	0	1,33103	1,33103	0	1,32750	1,32750	0	1,32380	1,32380	0
$m = 1,38763$			$n = 0,01844$	$m = 1,37612$			$n = 0,01844$	$m = 1,37384$			$n = 0,01844$	$m = 1,37292$			$n = 0,01844$
$m' = 0,38802$			$\lambda' = 0,12613 \mu$	$m' = 0,38850$			$\lambda' = 0,12804 \mu$	$m' = 0,38174$			$\lambda' = 0,13744 \mu$	$m' = 0,37666$			$\lambda' = 0,13884 \mu$
$\Sigma m = 1,76565$				$\Sigma m = 1,76732$				$\Sigma m = 1,76768$				$\Sigma m = 1,76840$			

§ 9. Tab. 3 zeigt eine recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Exponenten. Wenn auch bei den kürzeren Wellen Differenzen bis zu 18 Einheiten der fünften Dezimale vorkommen, so beruhen dieselben doch wohl kaum auf fehlerhafter Messung, sondern rühren höchstwahrscheinlich von einer vernachlässigten Eigenschwingung mit sehr kleiner Wellenlänge her. Für diese Annahme spricht namentlich die Tatsache, daß bei den kürzeren Wellen die gemessenen Exponenten schneller anwachsen als die berechneten. Auch der Umstand, daß der Gang der Differenz δ bei allen fünf Temperaturen annähernd derselbe ist, deutet darauf hin, daß es sich hier um systematische, aber keine Beobachtungsfehler handelt.

Die berechnete Eigenschwingung bei $127 \mu\mu$ ist wohl dem Sauerstoff zuzuschreiben. Dies wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Dispersion des Sauerstoffs im sichtbaren Gebiet erheblich größer ist, als die des Wasserstoffs und daß ferner der Wasserstoff etwa bis zur Wellenlänge $128 \mu\mu$, Sauerstoff dagegen nur bis $185 \mu\mu$ durchlässig ist. Die Veränderung von λ' mit der Temperatur ist nach Tab. 3 recht gering; sie beträgt für 1° Temperaturzunahme ungefähr $0,03 \mu\mu$. Doch scheinen mir die angegebenen Werte von λ' immerhin noch genau genug zu sein, um eine solche Veränderung erkennen zu lassen. Demnach würde aus den Rechnungen folgen, daß λ' mit wachsender Temperatur sich nach der Seite der längeren Wellen verschiebt. Dasselbe Resultat ergibt sich übrigens aus den Michelischen Beobachtungen auch für die Kristalle. Die Konstante λ_0 der Lorentz-Planckschen Formel müßte demnach bei Erwärmung erst recht zunehmen, da sie ja mit λ' durch die Gleichung verbunden ist $\lambda_0 = \lambda' \sqrt{1 - g}$ und beide Faktoren dieses Produktes mit der Temperatur wachsen.

§ 10. Eine Vergleichung der Brechungsexponenten bei den verschiedenen Temperaturen liefert zunächst das wesentliche Resultat, daß die Dispersion des Wassers mit steigender Temperatur abnimmt, im Gegensatz zu allen bisher untersuchten festen Körpern, bei denen stets die Dispersion mit zunehmender Temperatur wächst. Die Exponenten selbst nehmen bei der Erwärmung ab, jedoch nicht geradlinig, sondern so, daß bei

niederen Temperaturen ein und demselben Temperaturunterschied eine viel geringere Verminderung des Exponenten entspricht als bei höheren Temperaturen. Diese Tatsache wird noch durch Tab. 4 demonstriert, die die Differenz je zweier Brechungsexponenten bei 20° Temperaturunterschied in Einheiten der fünften Dezimale angibt.

Tabelle 4.

λ	$N_0 - N_{20}$	$N_{20} - N_{40}$	$N_{40} - N_{60}$	$N_{60} - N_{80}$
214	106	256	384	457
219	107	255	382	455
226	106	259	379	457
231	107	256	382	454
242	110	257	376	453
257	106	254	376	452
267	106	251	373	450
274	105	252	371	447
308	100	249	368	443
340	98	246	366	439
361	99	243	363	436
394	95	244	361	433
441	93	242	358	431
467	91	240	355	429
480	88	236	355	430
533	86	235	352	425
589	84	233	353	420

In Tab. 5 sind für drei ausgewählte Wellenlängen die Größen

$$\frac{n-1}{d} \quad \text{und} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d},$$

worin d die Dichte des Wassers bedeutet, berechnet worden. Man sieht daraus, daß der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ weit davon entfernt ist, von der Temperatur unabhängig zu sein. Eine bessere Konstanz zeigt die Größe

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d};$$

jedoch reicht auch diese Annahme nicht aus, um aus dem bekannten Index des Wassers bei einer Temperatur und der

bekannten Dichte die Exponenten für die anderen Temperaturen zu berechnen.

Tabelle 5.

a) $\frac{n-1}{d}$.

	0°	20°	40°	60°	80°
214	0,40551	0,40511	0,40493	0,40477	0,40480
267	0,37054	0,37009	0,36976	0,36937	0,36907
589	0,33424	0,33395	0,33358	0,33307	0,33264

b) $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$.

214	0,24533	0,24521	0,24528	0,24545	0,24580
267	0,22649	0,22628	0,22623	0,22572	0,22634
589	0,20639	0,20579	0,20617	0,20605	0,20603

Der Einfluß der Temperatur auf die Indizes des Wassers ist übrigens dem Einfluß auf die Dichte ähnlich. Auch diese Größe besitzt einen Temperaturkoeffizienten, der bei niederen Temperaturen gering ist, bei höheren jedoch stark zunimmt.

Berechnet man aus der Gleichung

$$m' = \frac{8g}{1-g}$$

die Größe g für die verschiedenen Temperaturen, so ergeben sich folgende Werte: $g_0 = 0,11713$, $g_{20} = 0,11465$, $g_{40} = 0,11288$, $g_{60} = 0,11126$, $g_{80} = 0,10837$. Nach der Lorentz-Planckschen Theorie wäre zu erwarten, daß g der Dichte des Wassers proportional wäre. Dies trifft bei den angegebenen Zahlen offenbar nicht zu, da sie sich annähernd linear mit der Temperatur ändern, was bei der Dichte bekanntlich nicht der Fall ist.

Tab. 6 gibt schließlich eine Zusammenstellung der Brechungsexponenten des Wassers, wie sie von den einzelnen Beobachtern bei verschiedenen Temperaturen für Na-Licht gemessen worden sind.

Tabelle 6.

Absolute Brechungsexponenten des Wassers für Na-Licht nach verschiedenen Beobachtern.

Beob.	0°	20°	40°	60°	80°
Rühlmann	1,33413	1,33330	1,33099	1,32745	1,32317
Ketteler	1,33411	1,33327	1,33093	1,32753	1,32330
Dufet	1,33436	1,33323	1,33083	—	—
Pulfrich	1,33411	1,33336	—	—	—
Flatow	1,33420	1,33336	1,33103	1,32750	1,32330

b) Schwefelkohlenstoff.

§ 11. Der Schwefelkohlenstoff ist im sichtbaren Gebiet von zahlreichen Beobachtern untersucht worden. Unter diesen sind besonders Ketteler, Lorenz, v. d. Willigen und Dufet hervorzuheben. Tab. 7 gibt eine Zusammenstellung der Resultate, die diese Beobachter und ich für Na-Licht erhalten haben.

Tabelle 7.

Relative Brechungsexponenten des CS_2 für Na-Licht nach verschiedenen Beobachtern.

Beob.	-10°	0°	20°	40°
Ketteler	1,65108	1,64327	1,62761	1,61146
Lorenz	—	1,64391	1,62789	—
v. d. Willigen	—	1,64432	1,62787	—
Dufet	—	1,64403	1,62757	—
Flatow	1,65139	1,64362	1,62761	1,61115

Im Ultraviolett ist der Schwefelkohlenstoff bisher nur von Martens untersucht worden, dessen Exponenten bei 18° bis auf einige Einheiten der dritten Dezimale genau gemessen sind.

Der CS_2 besitzt bekanntlich bei $\lambda = 320 \mu\mu$ einen sehr starken Absorptionsstreifen, der eine Bestimmung der Brechungsexponenten zwischen 280 und $350 \mu\mu$ leider unmöglich machte.

§ 12. Die nachstehenden Tab. 8 und 9 stellen die erhaltenen Resultate dar. An der Tab. 9 fällt zunächst auf, daß die berechneten Exponenten mit den beobachteten, wenigstens für die kürzeren Wellen, sehr schlecht übereinstimmen, während beim Wasser, obwohl sich dort die Beobachtungen auf ein weit größeres Spektralgebiet erstrecken, recht gute Übereinstimmung herrscht. Der Grund dieser Tatsache ist wohl sicher in dem starken Absorptionsstreifen bei $320 \mu\mu$ zu suchen, der, wenn er auch wohl kaum von einer Eigenschwingung herrührt, dennoch, wie jede Absorption, die Dispersion beeinflußt. Verschiedene Versuche, dieses Absorptionsgebiet mit in Rechnung zu setzen, scheiterten. Wenn es auch wirklich bei den jenseits des Streifens liegenden Wellen mitunter gelingt, Rechnung und Beobachtung einigermaßen miteinander in Einklang zu bringen, so pflegen dann wieder die Exponenten für die längeren Wellen erheblich voneinander abzuweichen. Dieser Ungenauigkeit entsprechend werden auch die für λ' gefundenen Werte mit einem größeren Fehler behaftet sein als beim Wasser und wohl nur auf mehrere Prozente genau sein. Daher läßt sich leider nichts mit Sicherheit darüber aussagen, wie sich λ' mit der Temperatur verschiebt; denn die Annahme, daß λ' sich tatsächlich so ändern sollte, wie es aus den Rechnungen folgt, ist wenig wahrscheinlich.

Tabelle 8.

Relative Brechungsexponenten n des Schwefelkohlenstoffs.

λ	-10°	0°	$+20^\circ$	$+40^\circ$
267	—	2,12324	2,08823	—
274	2,04983	2,03484	2,00474	1,97469
361	1,76695	1,75719	1,73806	1,71811
394	1,72888	1,71989	1,70180	1,68278
441	1,69684	1,68850	1,67135	1,65323
467	1,68420	1,67606	1,65923	1,64181
490	1,67931	1,67191	1,65466	1,63733
508	1,66974	1,66187	1,64541	1,62842
533	1,66286	1,65506	1,63877	1,62192
589	1,65189	1,64362	1,62761	1,61115

Tabelle 9.
Absolute Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs.

λ	-10°			-0°			$+20^\circ$			$+40^\circ$		
	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ	beob.	ber.	δ
267	—	2,17914	—	2,12390	2,14785	+ 2395	2,08984	2,11204	+ 2320	—	2,09711	—
274	2,05049	2,09404	+ 4355	2,08547	2,06952	+ 3405	2,00532	2,03787	+ 3205	1,97542	2,01938	+ 4381
331	1,76750	1,76750	0	1,75772	1,75772	0	1,73855	1,73855	0	1,71855	1,71855	0
394	1,72941	1,73017	+ 76	1,72041	1,72121	+ 80	1,70226	1,70313	+ 87	1,68320	1,68403	+ 83
441	1,69735	1,69735	0	1,68999	1,68999	0	1,67180	1,67180	0	1,65365	1,65365	0
467	1,68471	1,68486	+ 15	1,67635	1,67659	+ 14	1,65968	1,65982	+ 14	1,64223	1,64206	— 17
480	1,67982	1,68000	+ 18	1,67180	1,67189	+ 9	1,65511	1,65515	+ 4	1,63775	1,63760	— 15
508	1,67025	1,67035	+ 10	1,66236	1,66236	0	1,64586	1,64586	0	1,62384	1,62365	— 19
533	1,66337	1,66342	+ 5	1,65555	1,65552	— 3	1,63922	1,63919	— 3	1,62284	1,62224	— 10
559	1,65190	1,65190	0	1,64411	1,64411	0	1,62806	1,62806	0	1,61156	1,61156	0
$m = 1,77783 \quad k = 0,00080$				$m = 1,74643 \quad k = 0,00080$				$m = 1,71693 \quad k = 0,00080$				
$m' = 0,90829 \quad \chi' = 0,22839 \mu$				$m' = 0,81560 \quad \chi' = 0,22643 \mu$				$m' = 0,79714 \quad \chi' = 0,22547 \mu$				
$\Sigma m = 2,58612$				$\Sigma m = 2,56203$				$\Sigma m = 2,51407$				
								$\Sigma m = 2,46808$				
								$m = 1,73212 \quad k = 0,00080$				
								$m' = 0,73586 \quad \chi' = 0,22776 \mu$				

§ 13. Von besonderem Interesse ist es, auf der Tab. 9 die Brechungsexponenten einer und derselben Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen miteinander zu vergleichen. Subtrahiert man zwei zur selben Wellenlänge gehörige Indizes voneinander und dividiert diese Differenz durch den betreffenden Temperaturunterschied, so erhält man für die zugehörige Mitteltemperatur die Größe ΔN , das heißt die Änderung des absoluten Brechungsexponenten bei 1° Temperaturzunahme. In der Tab. 10 ist diese Größe für die verschiedenen Mittel-

Tabelle 10.

Änderung ΔN des absoluten Exponenten des CS_2 mit der Temperatur.

λ	$t_m = -5^\circ$	$t_m = +10^\circ$	$t_m = +30^\circ$
267	—	-175,3	—
274	-150,2	-150,8	-149,5
361	-97,8	-95,8	-100,0
394	-90,0	-90,7	-95,3
441	-83,6	-86,0	-90,8
467	-81,6	-84,4	-87,3
480	-80,2	-83,5	-86,8
508	-78,9	-82,5	-86,0
533	-78,2	-81,6	-84,4
569	-77,9	-80,2	-82,5

temperaturen berechnet und in Einheiten der fünften Dezimale angegeben. Man sieht aus dieser Tabelle, daß die Größe ΔN bei CS_2 stark von der Wellenlänge, dagegen nur wenig von der Temperatur abhängt, während es beim Wasser gerade umgekehrt ist. Diese Abhängigkeit von der Wellenlänge fällt noch mehr in die Augen, wenn man, wie es in Fig. 4 geschehen ist, ΔN als Funktion der Wellenlänge graphisch aufträgt. Diese Kurve zeigt, daß ΔN im sichtbaren Gebiet annähernd konstant ist, im Ultraviolett dagegen mit abnehmender Wellenlänge im algebraischen Sinne sehr stark abnimmt. Zu gleich erkennt man an dieser Kurve, wie wenig man berechtigt ist, aus dem sichtbaren Gebiet auf das ultraviolette zu schließen, und wie wichtig es daher ist, derartige Untersuchungen über möglichst weite Spektralgebiete auszudehnen. Es sei hier noch

erwähnt, daß die von Hrn. Micheli untersuchten Krystalle gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen, indem bei ihnen Δn mit abnehmendem λ im algebraischen Sinne stark wächst. Der Verfasser glaubte anfangs diesen wesentlichen Unterschied nur durch die Annahme erklären zu können, daß λ' mit steigender Temperatur bei den festen Körpern wachse, bei den Flüssigkeiten dagegen abnehme. Diese Vermutung hat sich bei näherer Untersuchung nicht bestätigt. Der Grund dieser auffallenden Verschiedenheit scheint mir vielmehr mit der Tatsache zusammenzuhängen, daß die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten erheblich größer ist als die der festen Körper.

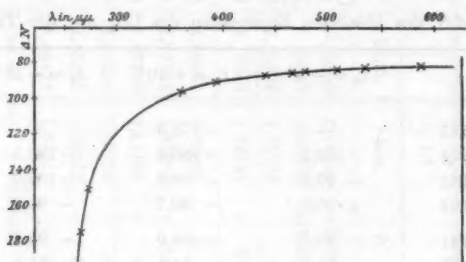


Fig. 4.

Ferner erkennt man an der Tab. 10, daß die Temperaturkoeffizienten mit wachsender Temperatur im allgemeinen ein wenig zunehmen. Diese Tatsache stimmt sehr gut mit den Beobachtungen der Herren Kučera und Forch¹⁾ überein, die den Schwefelkohlenstoff zwischen Zimmertemperatur und -80° für Na-Licht untersuchten. Sie geben dabei als mittleren Temperaturkoeffizienten die Größe $-73,3$ Einheiten der fünften Dezimale an. Der Exponent, den sie bei 0° bestimmt haben, ($n = 1,64362$) stimmt genau mit dem von mir gemessenen Werte überein.

§ 14. Interessant ist ferner ein Vergleich zwischen der Dielektrizitätskonstante D und der Größe Σm . Für erstere gilt nach Hrn. Ratz²⁾ die Gleichung:

$$D_t = 2,6606 - 0,00249 t.$$

1) G. Kučera u. C. Forch, Phys. Zeitschr. 3. p. 182. 1902.

2) F. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chemie 19. p. 94. 1896.

Aus den Beobachtungen des Verfassers folgt für Σm :

$$\Sigma m = 2,5620 - 0,0024 t.$$

Die Größen D und Σm sind hiernach zwar nicht genau gleich, was wohl von einer vernachlässigten Eigenschwingung im Ultrarot herrührt, jedoch herrscht zwischen den Temperaturkoeffizienten dieser beiden Größen eine vorzügliche Übereinstimmung, die übrigens von Hrn. Ratz selbst schon festgestellt worden ist. Setzt man

$$m'' = D - \Sigma m = 0,0986 \quad \text{und} \quad \frac{m''}{\lambda''} = k = 0,000300,$$

so berechnet sich $\lambda'' = 18 \mu$.

§ 15. Aus den vorliegenden Beobachtungen ergibt sich der Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten $(\partial n / \partial t)_p$, der sich auf konstant gehaltenen Druck und veränderliches Volumen bezieht. Es ist interessant, damit den Koeffizienten $(\partial n / \partial t)_v$ bei konstantem Volumen und variablem Druck zu vergleichen. Zwischen den beiden Größen besteht nämlich die Beziehung¹⁾:

$$(10) \quad \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_p - \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t}.$$

Bezeichnet man nun mit α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, mit β den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit bei t^0 , so ist bekanntlich

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t = -\beta v,$$

also wird

$$(11) \quad \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_p + \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_t.$$

In dieser Gleichung sind α und β bekannte Konstanten, während $(\partial n / \partial t)_p$ sich aus meinen Beobachtungen ergibt. $(\partial n / \partial p)_t$, das heißt die Zunahme des Brechungsexponenten mit wachsendem Druck, ist von Röntgen und Zehnder²⁾ für Na-Licht bestimmt worden. Man kann also mit Hilfe der Gleichung (11) $(\partial n / \partial t)_v$ berechnen.

1) F. Pockels, Ann. d. Phys. 4. 1901.

2) W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. 44. p. 24. 1891.

Für Wasser von 20° und Na-Licht ergibt sich dabei:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_p = -9 \cdot 10^{-5} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_v = -10^{-5}.$$

Für Schwefelkohlenstoff wird unter denselben Bedingungen:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_p = -82 \cdot 10^{-5} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_v = +5 \cdot 10^{-5}.$$

Man sieht hieraus, daß sowohl für Wasser als auch für Schwefelkohlenstoff, obwohl die hier in Betracht kommenden Konstanten für diese beiden Flüssigkeiten von ganz verschiedener Größenordnung sind, dennoch beide Male $(\partial n / \partial t)_v$ nahezu gleich Null, jedenfalls sehr klein gegen das beobachtete $(\partial n / \partial t)_p$ ist. Diese Tatsache scheint mir zu beweisen, daß bei den Flüssigkeiten eine Temperaturerhöhung nur insofern den Brechungsexponenten beeinflußt, als mit ihr zugleich eine Dichteänderung verbunden ist, daß jedoch der Index un geändert bleibt, wenn die durch die Erwärmung bewirkte Ausdehnung durch eine Kompression der Flüssigkeit wieder rückgängig gemacht wird.

§ 16. Die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel liefert für die hier allein in Betracht kommende Eigenschwingung des CS_2 ungefähr den Wert 227 $\mu\mu$. Diese Eigenschwingung muß, wie Hr. Martens gezeigt hat, dem Schwefel zugeschrieben werden. Legt man dagegen der Rechnung die Lorentz-Plancksche Formel zu Grunde, so ergibt sich für λ_0 ungefähr der Wert 185 $\mu\mu$. Der Verfasser hat nun versucht, auf rein experimentellem Wege eine Entscheidung zwischen diesen beiden einander widersprechenden Resultaten herbeizuführen. Zu diesem Zwecke führte er einerseits Absorptionsversuche aus und wandte andererseits die Methode der Reststrahlen an.

§ 17. Bei den Absorptionsversuchen wurde eine verdünnte Lösung von CS_2 in Alkohol zwischen zwei Flußspatplatten gepreßt und vor den Spalt des Spektrometers gehalten. Nach der Exposition wurde dann die absorbierende Schicht entfernt, und an einer anderen Stelle der Platte ein direktes Spektrum desselben Funkens aufgenommen. Die Vergleichung der beiden Photogramme läßt die Absorption deutlich erkennen. Dieselbe ist natürlich abhängig von dem Grade der Verdünnung. Bei einer Lösung von einem Teil CS_2 in zehn Teilen Alkohol er-

gibt sich dabei das Resultat, daß das Spektrum für längere Wellen als $250\ \mu\mu$ durch die absorbierende Schicht nicht merklich geschwächt wird. Dann aber fängt allmählich eine Auslöschung an, so daß die Linie $231\ \mu\mu$ nur noch äußerst schwach erscheint. Kürzere Wellen, etwa bis zu $190\ \mu\mu$ werden in der dünnen Schicht vollständig absorbiert. Dagegen erscheint die Al-Linie $185\ \mu\mu$ fast ebenso kräftig wie bei der direkten Aufnahme. Als Mitte des Absorptionsstreifens kann daher ungefähr die Wellenlänge $210\ \mu\mu$ angesehen werden. Berücksichtigt man nun, daß nach den Untersuchungen von Hrn. Martens¹⁾ bei den alkoholischen Lösungen von Brom und Jod der Absorptionsstreifen stets bei etwas kleinerer Wellenlänge liegt, als die Haupteigenschwingung der betreffenden Substanz, und nimmt man ferner an, daß dies auch bei einer alkoholischen CS_2 -Lösung der Fall ist, so folgt, daß die Haupteigenschwingung des CS_2 sicher bei etwas größerer Wellenlänge als $210\ \mu\mu$ liegt. Dieses Resultat würde sich mit dem theoretisch abgeleiteten Werte von $227\ \mu\mu$ recht gut vertragen.

§ 18. Mit weit größerer Genauigkeit kann man die Lage der Eigenschwingung einer Substanz feststellen mit Hilfe der von den Herren Rubens und Nikols²⁾ erdachten Methoden der Reststrahlen, die auch schon Hr. Martens auf ultraviolette Strahlen angewandt hat. Diese Methode beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß jede Substanz diejenigen Strahlen, die sie stark absorbiert, auch stark reflektiert. Strahlen, deren Wellenlänge der Eigenschwingung der betreffenden Substanz nahekommt, müssen daher von derselben viel stärker reflektiert werden, als alle anderen Strahlen.

Um auf diesem Wege die Lage der Eigenschwingung festzustellen, verfuhr der Verfasser folgendermaßen. Vor dem Spalte S des Spektrometers (Fig. 5) wurde auf einem recht stabilen Stativ ein Metallring r aufgekittet, der eine Quarzplatte q und eine Glasplatte g festhielt. Die Ebene des Ringes bildete mit der Achse des Kollimators ungefähr einen Winkel von 45° . Die Vorderfläche der Quarzplatte q war bis

1) F. F. Martens, Verhandl. der Deutschen Phys. Gesellsch. 3. p. 139. 1902.

2) H. Rubens u. E. F. Nicols, Wied. Ann. 60. p. 418. 1897.

auf zwei kleine Öffnungen o , deren Lage vorher genau berechnet wurde, mit Stanniol beklebt, welches auf der der Quarzplatte anliegenden Seite zum Zwecke guter Spiegelung amalgamiert worden war, während die andere, der Luft zugekehrte

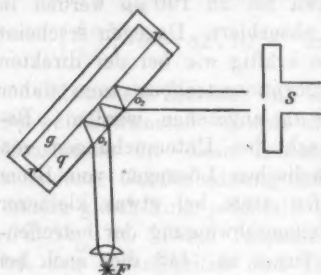


Fig. 5.

Seite zur Vermeidung störender Reflexe mit schwarzem Papier überzogen war. Der Gang des Versuches war nun folgender: Zwischen die Quarzplatte q und die Glasplatte g , deren Vorderseite zur Vermeidung von Reflexionen matt geschliffen war, wird ein Tropfen CS_2 gepreßt. Das vom Funken F kommende Strahlenbündel fällt durch die Öffnung o_1 auf die Quarzplatte, wird gebrochen, trifft dann auf die CS_2 -Schicht, wird dort reflektiert, tritt schließlich nach mehreren Reflexionen, die teils an dem CS_2 , teils an dem spiegelnden Belag vor sich gehen, durch die zweite Öffnung o_2 wieder aus und fällt auf den Spalt des Spektrometers. Die Hauptschwierigkeit in der Ausführung besteht in der richtigen Justierung des Ringes mit den Platten vor dem Spalt. Die aus o_2 austretenden Strahlen sind nämlich durch die wiederholte Reflexion an dem CS_2 derartig geschwächt, daß sie auf das Auge überhaupt nicht mehr wirken, und man daher gar nicht sehen kann, ob sie wirklich in geeigneter Richtung auf den Spalt fallen. Um daher die Justierung zu ermöglichen, wurde zunächst statt des CS_2 ein amalgamiertes Stanniolblättchen zwischen die Platten gebracht, welches viel stärker reflektierte, so daß man mit bloßem Auge den Ring gut justieren konnte. War dies geschehen, so wurde auf der photographischen Platte ein Spektrum des Lichtes aufgenommen, welches nur an Metall reflektiert worden war. Alsdann wurden die Platten äußerst vorsichtig aus dem Ringe herausgenommen und, nachdem das Stanniol entfernt und CS_2 an seine Stelle gebracht worden war, wieder möglichst genau in ihre alte Lage gebracht. Hierauf wurde wiederum ein Spektrum auf der Platte aufgenommen, wobei aber jetzt das Licht mehrere Reflexionen an CS_2 erlitten hatte.

Diese Versuche lieferten folgendes Resultat: Bei zweimaliger Reflexion an CS_2 war auf der Platte von dem ganzen sichtbaren Gebiet nicht die geringste Spur erschienen. Die Einwirkung begann erst ungefähr bei der Wellenlänge $300 \mu\mu$. Die Linien $274 \mu\mu$ und $257 \mu\mu$ waren deutlich sichtbar, aber lange nicht so kräftig, wie bei dem am Spiegelmetall reflektierten Spektrum. Die Intensität nahm dann mit kürzerer Wellenlänge immer mehr zu, bis sie schließlich bei $231 \mu\mu$ ein Maximum erreichte, welches fast ebenso stark war, wie bei der Reflexion an Stanniol. Hinter $231 \mu\mu$ nahm die Intensität wieder ab, so daß die Linien 219 und $214 \mu\mu$ nur noch recht schwach sichtbar waren. Obwohl schon dieser Versuch ein deutliches Reflexionsmaximum bei $231 \mu\mu$ zeigte, änderte ich ihn doch noch dadurch ab, daß ich die kleine Quarzplatte durch eine große Flußspatplatte ersetzte, welche eine dreimalige Reflexion an CS_2 ermöglichte. Dadurch gelang es, ein völlig einwandfreies Resultat zu erhalten. Bei dieser dreimaligen Reflexion war nur die Linie $231 \mu\mu$ zu sehen, während der übrige Teil des Spektrums vollständig ausgelöscht war. Aus diesen Versuchen scheint mir mit Sicherheit hervorzugehen, daß die Eigenschwingung des Schwefelkohlenstoffs in der Nähe von $230 \mu\mu$ liegt, was mit den aus der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel berechneten Werten recht gut übereinstimmt.

Schluß.

§ 19. In der vorliegenden Arbeit sind die Brechungs-exponenten des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs für möglichst weite Spektral- und Temperaturbereiche mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten der fünften Dezimale bestimmt worden. Die aus diesen Beobachtungen gezogenen theoretischen Schlüsse beruhen im wesentlichen auf der Anwendung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel in der Form

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k \lambda^2$$

und seien hier noch einmal zusammengestellt.

1. Weder die Formeln

$$\frac{n-1}{d} = c \quad \text{noch} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = c'$$

gestatten die Brechungsexponenten aus den bekannten Dichten und einem Index bei mittlerer Temperatur mit genügender Annäherung zu berechnen.

2. Die Konstante λ' der Dispersionsformel scheint — wenigstens bei dem Wasser — mit steigender Temperatur merklich nach der Seite der längeren Wellen zu rücken. Die Konstante λ_0 der Lorentz-Planckschen Theorie müßte dies dann a fortiori tun.

3. Die berechneten Werte der Konstante g der Lorentz-Planckschen Formel sind der Dichte d nicht streng proportional. Ob dies auf Ungenauigkeit oder auf Änderung der g und d verbindenden Konstanten, namentlich der Dämpfung σ , beruht, kann nicht sicher entschieden werden.

4. Die Dispersion der Flüssigkeiten (z. B. $n_{267} - n_{589}$) nimmt mit steigender Temperatur ab, während die der festen Körper wächst.

5. Bei dem Schwefelkohlenstoff stimmt die rein experimentell ermittelte Lage des Absorptions- und Reflexionsmaximums mit dem aus der Ketteler-Helmholtzschen Formel für die Konstante λ' berechneten Werte gut überein.

6. Die Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur rührt bei den Flüssigkeiten wesentlich von der mit der Erwärmung verbundenen Dichteänderung her; der Temperaturkoeffizient bei konstantem Volumen ist nahezu gleich Null.

Zum Schluß ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, Hrn. Geheimrat Warburg meinen ehrfurchtvollen Dank für die mir erwiesene Unterstützung auszusprechen. Ganz besonders bin ich Hrn. Dr. Martens für viele sachkundige Ratschläge, sowie für die Überlassung wertvoller Quarzpräparate zu Dank verpflichtet.

Berlin, Phys. Inst., November 1902.

(Eingegangen 8. Mai 1903.)

5. *Über die Ionisierung der Luft durch Wasser; von F. Himstedt.*

(Aus den Ber. d. Naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 13. p. 101. 1903.)

1. Um die überaus interessanten Versuche der Herren Elster und Geitel über die Elektrizitätszerstreuung in abnorm leitender Luft (Kellerluft, Bodenluft etc.) nachmachen zu können, habe ich zuerst ein älteres Elektroskop von Mülle-Uri, später ein nach den Angaben der genannten Autoren von Günther und Tegetmeyer in Braunschweig angefertigtes Elektroskop benutzt und mich auch sonst durchweg der von Elster und Geitel¹⁾ angegebenen Versuchsanordnung eng angeschlossen. Das Elektroskop mit Zerstreuungskörper und umgebendem Zylinder stand auf dem Boden eines 36 cm weiten, 43 cm hohen Glasgefäßes, das innen vollständig mit zur Erde abgeleitetem Messingdrahtnetz von 1 mm Maschenweite ausgekleidet war. Das Drahtnetz hatte an der Vorderwand des Glasgefäßes eine Öffnung von 3×2 cm, durch welche hindurch mit einem in 1,5 m Entfernung aufgestellten kleinen Fernrohre die Stellung des Goldblättchens an der Skala abgelesen wurde. Es wurde stets nur ein Goldblatt beobachtet und jedesmal die Zeit abgelesen, zu welcher dasselbe einen ganzen Teilstrich passierte, und aus diesen Beobachtungen dann der Verlust für 60 Minuten berechnet. Durch diese Anordnung war eine außerordentlich scharfe und sichere Ablesung möglich, und ich möchte gleich hier bemerken, daß sich das Elektroskop mit Na-Trocknung vorzüglich bewährt hat. Daß das Drahtnetz im Innern des Glasgefäßes einen absolut sicher schützenden Faradayschen Käfig bildete, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Der Deckel des Glasgefäßes hatte drei Bohrungen, durch die mittlere konnte das Elektroskop geladen werden, in die beiden anderen waren Glasröhren mit Hähnen eingekittet für die Zu- bez. Ableitung der zu untersuchenden Gase. Beide Glasröhren befanden sich außerhalb des Drahtkäfigs, die eine

1) J. Elster u. H. Geitel, Physik. Zeitschr. 2. p. 560. 1901.

reichte bis zum Boden des Gefäßes, die andere endete direkt unter dem Glasdeckel, aber noch oberhalb des Deckels des Drahtkäfigs. Außerdem hing in dem Gefäße noch ein Klinkerfuessches Haarhygrometer.

Wie zu erwarten, war es mir ohne Schwierigkeiten möglich, nach den genauen Angaben der Herren Elster und Geitel deren Versuchsergebnisse zu bestätigen. In einem Keller unter einem vor zwei Jahren errichteten Gebäude wurden drei Wochen Fenster und Türen geschlossen gehalten. Wurde nach dieser Zeit aus dem Raume ca. 20 Minuten lang Luft durch das oben beschriebene Gefäß gesaugt, so zeigte das Elektroskop in 60 Minuten einen Spannungsverlust von 180—220 Volt, während in Zimmerluft unter sonst gleichen Verhältnissen in derselben Zeit der Abfall 28 Volt betragen hatte. Zu gleicher Zeit mit dem Keller war ein Raum im 2. Stocke des Gebäudes, dessen Volumeninhalt etwas größer als der des Kellers war, abgeschlossen worden, und zwar möglichst luft- und lichtdicht. In diesem Raume war nach vier Wochen keine irgendwie nennenswerte Steigerung der Leitfähigkeit der Luft zu konstatieren. In Übereinstimmung hiermit ließen sich Drähte und Drahtnetze nach der von Elster und Geitel angegebenen Methode im Keller stark aktivieren, in dem erwähnten Zimmer nur kaum nachweisbar. Auch die Beobachtung, daß aus dem Erdboden gesaugte Luft eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzt, habe ich leicht belästigen können.

2. Bei diesen Versuchen habe ich nun durch Zufall eine Beobachtung gemacht, deren weitere Verfolgung mir interessant erschien, weil ich es nicht für unmöglich halte, daß sie zur Erklärung der Ionenbildung in der Luft beitragen kann. Als die untersuchte Luft aus dem oben erwähnten großen Glasgefäße ausgesaugt werden sollte, war durch ein Versehen der Schlauch nicht an das Saugrohr, sondern an das Blasrohr der mit Gebläsevorrichtung versehenen Wasserstrahlpumpe gesetzt worden. Es wurde also nicht die Luft aus dem Glasgefäße herausgesaugt, sondern es wurde die durch die Wasserstrahlpumpe angesaugte und mit dem Wasser fortgerissene Luft in das Gefäß hineingeblasen, in derselben Weise, wie sonst etwa diese Luft zur Betätigung einer Gebläselampe benutzt wird. Der Irrtum wurde nicht bemerkt, ich glaubte Zimmerluft im

Apparate zu haben, und war nicht wenig erstaunt, die Blätter des Elektroskops nach der Ladung zusammenfallen zu sehen mit einer Geschwindigkeit, wie ich sie noch bei keinem Versuche gesehen hatte. Als jetzt der erwähnte Irrtum erkannt wurde, glaubte ich natürlich den Grund in der eingeblasenen Feuchtigkeit suchen zu müssen, obgleich das Hygrometer nur 56 Proz. gegen sonst 20—30 Proz. zeigte. Ich nahm den Apparat sofort auseinander und fand zu meiner Überraschung, daß das Elektroskop nach wie vor vorzüglich isolierte.

Das schnelle Zusammenfallen der Goldblättchen konnte also nicht durch Oberflächenleitung, etwa eine auf der Bernsteinstütze gebildete Wasserhaut bedingt sein, sondern mußte auf eine enorm gesteigerte Leitfähigkeit der durch die Wasserstrahlpumpe mitgerissenen Luft zurückgeführt werden.

Weitere Versuche bestätigten diese Vermutung vollauf. Um den Einfluß etwa mitgerissener Feuchtigkeit auszuschließen, wurden bei allen weiteren Versuchen die in den Versuchsapparat zu füllenden Gase vorher sorgfältig getrocknet, indem man sie durch drei je 50 cm lange Röhren langsam hindurchströmen ließ, von denen die erste mit CaCl_2 , die beiden anderen mit P_2O_5 gefüllt waren. Auf diese Weise wurde erreicht, daß das Hygrometer bei keiner Füllung mehr als 15 Proz. relative Feuchtigkeit anzeigte und daß diese im Gefäße angenähert (bis auf 2 Proz.) immer die gleiche Höhe hatte, sowohl wenn Zimmerluft oder Luft aus dem Freien als auch wenn die durch das Wasser gepreßte Luft eingefüllt war. Um eine möglichenfalls vorhandene Elektrisierung der Luft (Wasserfallelektrizität) zu beseitigen, wurde dieselbe durch ein 100 cm langes Rohr geleitet, das mit zwölf Schichten abwechselnd aus Watte und aus zur Erde abgeleiteter Kupferwolle¹⁾ gefüllt war. Bei diesen Trockenvorrichtungen hielt das Na-Stückchen in dem Elektroskop 2—3 Wochen lang, und der Spannungsverlust in dem Elektroskop allein, ohne Zerstreungskörper, war so gering, daß es kaum je nötig war, ihn in Rechnung zu setzen.

1) Einer hiesigen Firma, Bühne & Co., ist es gelungen, alle Metalle in so feine Streifen zu schneiden, daß man Metallwolle erhalten kann, die der Glaswolle an Feinheit nicht nachsteht.

Es möge zunächst ein Beispiel für das Verhalten der durch die Wasserstrahlpumpe gegangenen Luft angeführt werden.

Am 18. X. 02 wird 15 Min. lang bei offenem Fenster Zimmerluft durch den Apparat gesaugt. Hierauf wird das Elektroskop auf 208 Volt geladen.¹⁾ Für 60 Min. ergibt sich ein Verlust von 8,12 Volt. Hierauf wird 15 Min. lang, von 11^h 00^m bis 11^h 15^m, mit dem Wasserstrahlgebläse Luft durchgeblasen. Der Verlust, auf 60 Min. umgerechnet, ergibt sich in Volt:

11 ^h 20 ^m	12 ^h 20 ^m	2 ^h 30 ^m	6 ^h 50 ^m
632	733	852	786

Die Luft wurde in dem Gefäße gelassen und ergab an den folgenden Tagen

19. X.	20. X.	21. X.	22. X.	23. X.	24. X.	25. X.
728	630	520	440	370	300	240

Ähnliche Resultate ergaben alle in dieser Weise angestellten Versuche, und man erkennt wohl auf den ersten Blick, daß diese durch das Wasser hindurchgepreßte Luft genau dasselbe Verhalten zeigt, wie die Kellerluft bez. die aus dem Boden angesaugte Luft in den Elster- und Geitel-schen Versuchen. Sofort nach dem Einfüllen außerordentlich hoch gesteigerte Leitfähigkeit der Luft, die im Verlaufe von einigen Stunden bis zu einem Maximum anwächst, um dann sehr langsam abzufallen. Hierdurch wird aber die Frage nahe gelegt, ob nicht auch bei den Versuchen von Elster und Geitel die große Leitfähigkeit der Kellerluft etc. bedingt bezw. zum mindesten mit bedingt sei dadurch, daß im Erdboden und auch in feuchten Kellern die Luft durch die mit feinst verteilten Wassertröpfchen bedeckten Erdmassen hindurchbez. an ihnen vorbeistreicht, daß also auch in diesen Fällen die Luft ihre hohe Leitfähigkeit dadurch erlangt hat, daß sie in innige Berührung mit dem Wasser gebracht ist.

Um dies zu untersuchen, wurde ein Blechgefäß von 75 cm Höhe, 20 cm Durchmesser mit fein zerstückeltem Koks ge-

1) Die Ladung des Elektroskops erfolgte bei allen Messungen mittelst einer Cu-, Zn-, MgSO₄-Batterie, und zwar wurde stets auf die gleiche Höhe von 208 Volt geladen.

füllt, der mehrere Tage auf über 100°C . erhitzt und dadurch vollkommen getrocknet war. In der Mitte des Gefäßes war ein 2 cm weites Glasrohr aufgestellt, das fast bis auf den Boden des Gefäßes reichte. Letzteres hatte am Boden einen Hahn, um dort sich ansammelndes Wasser ablassen zu können. Wurde Zimmerluft durch den *trockenen* Koks in das Untersuchungsgefäß gesaugt, so konnte niemals eine Erhöhung der Luftleitfähigkeit beobachtet werden, eher in einzelnen Versuchen eine ganz geringe Abnahme, die vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß trotz des Watterohres von dem äußerst feinen Koks Staub in den Apparat gelangte. Wurde aber nun derselbe Koks reichlich befeuchtet und dann 20–30 Min. Luft durch denselben in den Apparat gesaugt, so zeigte sich die erhöhte Leitfähigkeit genau in derselben Weise wie bei Kellerluft oder aus dem Erdboden angesaugter Luft. Z. B. Zimmerluft, 20 Min. lang durch *trockenen* Koks gesaugt, ergibt in 60 Min. Spannungsverlust von 9,1 Volt. Zimmerluft, 20 Min. lang durch den *nassen* Koks in den Apparat gesaugt, ergibt in der gleichen Zeit 39,2 Volt Abfall.

Dieselben Resultate wurden erhalten, als der Koks durch grobkörnigen Sand ersetzt wurde, ja es war möglich, absolut sichere Wirkungen zu erzielen dadurch, daß man ein ca. 50 cm langes Glasrohr mit Glaswolle dicht anfüllte, zuerst in Wasser tauchte, nach dem Herausziehen kurze Zeit abtropfen ließ und dann 30 Min. lang Luft durch die feuchte Glaswolle hindurch in den Apparat einsaugte. Ebenso unzweideutig konnte endlich die erhöhte Leitfähigkeit der Luft erreicht werden, wenn man dieselbe einfach durch mehrere hintereinander geschaltete Waschflaschen mit Wasser streichen ließ. Um recht feine Bläschen zu erzielen, waren die Glasröhren, aus welchen die Luft in das Wasser eintrat, nur mit ganz feinen Austrittsöffnungen versehen.

3. Mit Hilfe des Durchsaugens durch Waschflaschen war es nun auch möglich zu untersuchen, ob andere Flüssigkeiten dieselbe oder doch ähnliche Wirkungen hervorbrachten wie das Wasser. Es zeigte sich, daß sorgfältig destilliertes Wasser genau dieselben Werte der Luftleitung erzeugte wie Leitungswasser oder Regenwasser. Ein Zusatz von NaCl oder CuSO_4 oder H_2SO_4 gab keine Änderung, welche die Beobachtungs-

fehler überstiegen hätte. Petroleum (sogenanntes Kaiseröl), Vaselineöl, Benzol hingegen gaben gar keine Wirkung.

Wie schon erwähnt, war bei dieser Versuchsordnung die Zunahme der Leitfähigkeit der Luft auch dann nur eine geringe, 5—10 Proz., wenn die Waschflaschen, durch welche die Luft gesaugt wurde, mit Wasser oder Salzlösungen oder verdünnten Säuren gefüllt waren. Es wäre deshalb nicht unmöglich gewesen, daß der Effekt bei den isolierenden Flüssigkeiten nur um deswillen nicht beobachtet werden konnte, weil er, in schwächerem Maße auftretend, durch die Beobachtungsfehler verdeckt wurde. Ich suchte deshalb nach einem Verfahren, bei welchem es möglich war, stärkere Wirkungen zu erzielen und gelangte auf folgende Weise zum Ziele.

Mit dem Lindeschen Kompressor wurde Luft auf ca. 180 Atm. komprimiert. Da hierbei gemäß der Konstruktion des Apparates die Luft schon mit fein verteiltem Wasser in innige Berührung kommt, so kann es nicht wundernehmen, daß sie hierbei schon eine größere Leitfähigkeit erhielt. Man ließ die Luft deshalb meist mehrere Tage stehen, damit die Leitfähigkeit wenigstens zum größten Teile wieder verschwand. Hierauf ließ man die Luft aus einem Glasrohre, das am Ende mit einer Anzahl feiner Öffnungen versehen war, oder meist aus einem Metallrohre, dessen eines Ende mit feinmaschigem Drahtnetz verschlossen war, ausströmen in eine Wulffsche Flasche, durch deren einen Tubulus das eben erwähnte Ausströmungsrohr so geführt war, daß es ca. 1 cm über dem Boden der Flasche endigte. Aus dem anderen Tubulus strömte die eingeblasene Luft dann durch ein weites Glasrohr in eine ca. 50 Liter fassende Glasflasche. Der Hahn des Metallzylinders, in welchem die komprimierte Luft sich befand, wurde hierbei sehr vorsichtig so gestellt, daß ein Manometer, welches zwischen dem Kompressionszylinder und der Wulffschen Flasche eingeschaltet war, stets 30—32 cm Hg-Druck anzeigte, die Luft also immer unter demselben Drucke ausströmte. Man ließ bei jedem Versuche 160 Liter ausströmen, so daß man annehmen darf, daß die 50 Liter fassende Glasflasche gut mit der Luft ausgespült und angefüllt wurde. Nach dem Durchströmen bez. Füllen der Flasche wurde diese mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, und nun die Luft langsam durch

einfließendes Wasser in die Trockenröhren und den Versuchsapparat geleitet. Eine mit H_2SO_4 gefüllte Waschflasche am Austrittsrohre des Apparates gestattete die Schnelligkeit des Durchströmens zu beurteilen. Ein Versuch verlief nun in folgender Weise:

a) Man ließ 160 Liter Luft aus dem Kompressor in der beschriebenen Weise ausströmen, während die Wulffsche Flasche leer, sorgfältig getrocknet, war. Die Luft wurde auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

b) Man ließ 160 Liter Luft ausströmen, wobei aber jetzt die Wulffsche Flasche etwa bis zu halber Höhe mit 2 Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, so daß die Luft in ganz fein verteilten Bläschen energisch durch die Flüssigkeit geblasen wurde. Die Luft wurde ebenfalls auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

c) Der erste Versuch wurde wiederholt.

Vor jedem neuen Versuche wurde durch den Apparat, in dem das Elektroskop sich befand, zwei Stunden lang getrocknete Zimmerluft durchgesaugt und festgestellt, daß die Leitfähigkeit wieder die normale geworden war. Die Sicherheit, mit der sich hierbei immer die gleichen Versuchsbedingungen wieder herstellen ließen und mit der unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate erhalten wurden, läßt sich am besten daraus erkennen, daß die bei a) und c) beobachteten Leitfähigkeiten nie um mehr als 5 Proz. voneinander verschieden waren. Der Unterschied der bei b) beobachteten Leitfähigkeit gegen das Mittel aus a) und c) darf angesehen werden als hervorgerufen durch das Durchströmen der Luft durch die betreffenden Flüssigkeiten.

Untersucht wurden: Destilliertes Wasser, Leitungswasser, Regenwasser, wässrige Lösungen von CuSO_4 (10 Proz.), H_2SO_4 (30 Proz.), NaCl (10 Proz.), Kaiseröl, Paraffinöl, Benzol, Äthylalkohol, Nitrobenzol.

Bei Wasser und wässrigen Lösungen wurde unter gleichen Bedingungen für alle derselbe Betrag der Luftleitfähigkeit beobachtet, von den übrigen Substanzen ließen nur Alkohol und Nitrobenzol bei einigen Versuchen einen die Versuchsfehler übersteigenden Einfluß auf die Leitfähigkeit der Luft erkennen.

Endlich habe ich mit den genannten Flüssigkeiten mich dem Ausgangsversuche mit der Wasserstrahlpumpe soweit als möglich zu nähern gesucht, indem ich eine solche Pumpe dadurch zu betätigen suchte, daß ich die Flüssigkeiten aus einem 3 m über dem Fußboden aufgestellten Gefäße in die Pumpe fließen ließ. Die unten angekommene Flüssigkeit wurde stets wieder oben nachgefüllt. Auch hierbei erhielt ich dieselben Resultate. Ob die geringen Wirkungen, welche bei Alkohol und Nitrobenzol erhalten wurden, auf beigemischte Spuren von Wasser zurückzuführen sind, oder ob wirklich diese beiden Flüssigkeiten mit den hohen Dielektrizitätskonstanten eine dem Wasser ähnliche Wirkung ausüben, vermag ich noch nicht zu entscheiden. Der Alkohol wurde von gebranntem Kalk abdestilliert, das Nitrobenzol war in der Fabrik von Kahlbaum aus kristallisiertem Benzol dargestellt.

Mit den beiden letztgenannten Versuchsanordnungen habe ich auch untersucht, ob das Wasser durch längeren Gebrauch die Fähigkeit verliert, durchstreichende Luft leitend zu machen. So wurde z. B. bei einem Versuche durch $\frac{1}{2}$ Liter Leitungswasser eine ganze Woche lang Luft durchgeblasen, wobei etwa die Hälfte des Wassers durch Verdampfen verloren ging. Der Rest machte am Schlusse der Versuche die Luft genau so stark leitend, wie das gleiche Quantum frischen Leitungswassers unter gleichen Bedingungen dies tat.

Außer mit Luft habe ich entsprechende Versuche auch mit O und mit CO₂ angestellt und eine ähnliche Vermehrung der Leitfähigkeit bei diesen Gasen erhalten.

4. Es entsteht jetzt die Frage, wie kommt diese Leitfähigkeit der Gase zu stande? Wird das Gas bei dem Durchstreichen durch das Wasser direkt ionisiert, oder nimmt dasselbe dabei Spuren einer radioaktiven Substanz in sich auf, oder endlich führt es eine sogenannte Emanation von einer in dem Wasser enthaltenen radioaktiven Substanz mit sich? Das sind wohl die zunächst sich aufdrängenden Fragen. Daß das Gas beim Durchstreichen des Wassers einfach ionisiert wird, in der Weise etwa, wie dies durch die Einwirkung von ultravioletten oder von X-Strahlen geschieht, muß schon um deswillen als unwahrscheinlich bezeichnet werden, weil es die lange Glasröhre mit dichtgestopfter Watte zu durchsetzen ver-

mag, ohne nachweisbare Einbuße an seiner Leitfähigkeit zu erleiden. Auch spricht entschieden dagegen das sehr langsame Verschwinden der erlangten Leitfähigkeit, das hier ebensoviel Tage erfordert wie dort Minuten.

Die Frage läßt sich, glaube ich, endgültig entscheiden, wenn man das Gas durch ein genügend starkes elektrisches Feld leitet. Das elektrische Feld wurde dadurch hergestellt, daß ein 80 cm langer, 0,7 cm dicker Metallstab mit Siegellack in die Achse eines 3,5 cm weiten Metallrohres eingekittet wurde, so daß er die eine, das Metallrohr die andere Belegung eines Zylinderkondensators bildete, der mit Hülfe einer Elektrisiermaschine bis 8000 Volt geladen werden konnte. Ließ man die Luft durch dieses elektrische Feld, sei es schneller, sei es Blase für Blase, hindurchgehen, so beobachtete man zuweilen unmittelbar nach der Füllung eine ganz minimale Schwächung der Leitfähigkeit, die zwar fast in die Grenzen der Beobachtungsfehler hineinfiel, mich aber doch auf die Vermutung brachte, es könnte in dem starken elektrischen Felde in der Tat ein Verbrauch der vorhandenen Ionen stattfinden, diese Tatsache sich aber um deswillen der Beobachtung entziehen, weil dieselben sehr schnell wieder neugebildet werden. Es wurde deshalb das Elektroskop aus dem Glasgefäße herausgenommen, durch den Deckel dieses ein sorgfältig isolierter Draht geführt, an welchem im Innern des Gefäßes der Zerstreuungskörper in der Mitte des zur Erde abgeleiteten Blechzylinders aufgehängt war. Durch den nach außen führenden Draht konnte nun der Zerstreuungskörper entweder mit dem außen aufgestellten Elektroskope oder mit dem einem Pole einer Elektrisiermaschine verbunden werden. Der Apparat wurde mit der Luft des Wasserstrahlgebläses gefüllt, das Elektroskop angelegt und die Zerstreuung für + und - Elektrizität gemessen. Hierauf wurde das Elektroskop abgeschaltet und der Zerstreuungskörper 15 Min. lang auf -8000 Volt geladen, dann wieder das Elektroskop angelegt und wieder die Zerstreuung gemessen etc.

Eine einzelne Messung der Zerstreuung dauerte 3—4 Min. Ich gebe im folgenden die Spannungsverluste in Volt auf 60 Min. berechnet; die angeführte Zeit bezieht sich jeweils auf das Ende der fraglichen Zerstreuungsmessung. Also $9^h 10^m + 1114$ soll heißen, daß um $9^h 10^m$ die Messung zu

Ende war, bei welcher das + geladene Elektroskop einen Spannungsverlust von 1114 Volt (für 60 Min. berechnet) ergeben hat.

	9 ^h 10 ^m	9 ^h 24 ^m	9 ^h 25 ^m bis 9 ^h 40 ^m		
	+ 1114	- 1146	auf - 8000 Volt geladen		
9 ^h 44 ^m	9 ^h 47 ^m	9 ^h 51 ^m	9 ^h 55 ^m	9 ^h 58 ^m	10 ^h 1 ^m
- 662	- 864	- 942	+ 1275	+ 1272	+ 1269
	10 ^h 3 ^m bis 10 ^h 18 ^m auf - 8000 Volt geladen				
10 ^h 20 ^m	10 ^h 23 ^m	10 ^h 26 ^m	10 ^h 29 ^m	10 ^h 33 ^m	10 ^h 37 ^m
+ 2364	+ 1704	+ 1544	+ 942	- 1000	- 1032

Der Apparat blieb eine Stunde lang ohne Ladung stehen, dann wurde genau der gleiche Versuch angestellt, nur wurde jetzt der Zerstreuungskörper auf + 8000 Volt geladen. Ich lasse die Zeitangaben der Einfachheit wegen fort.

+ 1158,	- 1114,	15 Min. auf + 8000 Volt geladen			
+ 480,	+ 770,	+ 860,	- 1266,	- 1158	- 1120
	15 Min. auf + 8000 Volt geladen				
- 2826,	- 1868,	- 1576,	+ 614,	+ 792,	+ 872

Die Versuche lassen deutlich erkennen, daß wenn der Zerstreuungskörper eine Zeitlang auf + 8000 Volt gehalten ist, die negativen Ionen in seiner Umgebung stark verbraucht sind, so daß nun bei einer Ladung desselben auf + 200 Volt in den ersten Minuten nur eine verhältnismäßig geringe Zerstreuung, weniger als halb so viel wie vor der Ladung auf 8000 Volt, stattfindet. Bei einer Ladung auf - 200 Volt dagegen zeigt sich umgekehrt eine sehr starke Zerstreuung, die + Ionen sind angehäuft. Die Beobachtung lehrt aber weiter, daß eine recht schnelle Regeneration der Ionen stattfindet. In drei Minuten steigt die Zerstreuung von + 480 auf + 770. Nach einer Stunde ist die Wirkung, welche durch das starke elektrische Feld hervorgebracht wurde, so gut wie vollständig beseitigt und die vorher beobachtete angenähert gleich große Leitfähigkeit für + und - Elektrizität wiederhergestellt.

5. Die Luft, welche durch die Wasserstrahlpumpe gegangen ist, ist also nicht einfach ionisiert wie die den X-Strahlen

oder dem ultravioletten Lichte ausgesetzt gewesene Luft. Sie hat eine Veränderung erlitten oder einen Zusatz erhalten, der auf längere Zeit ihr die Fähigkeit verleiht, die Zahl der freien Ionen und damit ihre Leitfähigkeit auf konstanter bedeutender Höhe zu halten. Der nächstliegende Gedanke dürfte sein, anzunehmen, daß die Luft aus der wirksamen Flüssigkeit eine Emanation oder geringe Mengen einer radioaktiven Substanz mitreißt. Da Wasser die bei weitem stärkste Wirkung ausübt, vielleicht überhaupt die einzige wirksame Substanz ist, so liegt es nahe, zu versuchen, der Luft nach Möglichkeit alle Spuren des mitgeführten Wassers zu entziehen, um zu sehen, ob die fremde Substanz dann auch verschwindet. Auf dem Boden des Glasgefäßes, in welchem sich das Elektroskop befindet, wurden drei Schalen mit P_2O_5 und zwei mit Stücken von metallischem Na gestellt. In das mit trockener Luft gefüllte Gefäß wurde so viel Luft aus dem Wasserstrahlgebläse eingeblasen, daß das Hygrometer 29 Proz. zeigte und der Potentialabfall (für 60 Min. berechnet) 795 Volt betrug. Es wurden nun die folgenden Ablesungen gemacht:

<i>T</i>	0,6	0,3	0,85	2,00	3,00	18,00
<i>H</i>	25	20	15	19,5	8,5	5
<i>P</i>	880	1030	1070	1330	1370	1240

Hierin bedeutet *T* die Zeit in Stunden, welche seit der Füllung des Gefäßes verflossen ist, *H* die Ablesung am Hygrometer in Prozenten, *P* die Zerstreuung für 60 Min. in Volt. Man sieht, daß das Hygrometer stark fällt, die Leitfähigkeit aber unabhängig hiervon wie immer zuerst steigt.

Man kann gegen diesen Versuch einwenden, daß wenn an dem mitgerissenen Wasser die radioaktive Substanz haftet, sie dann immerhin in dem Gefäße bleiben muß, wenn etwa die Feuchtigkeit von dem P_2O_5 oder Na absorbiert wird. Deshalb wurde die Luft zuerst in einem anderen Gefäße getrocknet und dann ganz langsam herübergesaugt, endlich wurde ihr die Feuchtigkeit direkt beim Einleiten in das Gefäß entzogen dadurch, daß man zu den schon erwähnten Trockenröhren noch ein 1 m langes Rohr einschaltete, das mit lose gestopfter Astbestwolfe gefüllt war, die in P_2O_5 umgedreht und reichlich damit überschüttet war, und weiter noch ein

30 cm langes Rohr, das dicht mit kleinen Stücken von metallischem Na gefüllt war. Obgleich man mit diesen Mitteln der Luft ihren Feuchtigkeitsgehalt, wie er durch ein Hygrometer angezeigt wird, vollständig entziehen kann, war ein Einfluß auf die Leitfähigkeit nicht zu konstatieren.

Noch gründlicher kann man die Feuchtigkeit der Luft entziehen, indem man sie auf sehr tiefe Temperatur abkühlt. Es wurde deshalb ein Kupferrohr von 1,8 m Länge zu einem Schlangenrohr gebogen und in flüssige Luft getaucht. Die vom Gebläse gelieferte Luft strich Blase für Blase durch zwei Waschflaschen mit H_2SO_4 , eine solche mit KOH durch ein 1,5 m langes Rohr mit Natronkalk, durch das lange Rohr mit P_2O_5 , dann durch die Kupferspirale und das Watterohr in den Apparat.

Nachdem man eine Stunde lang die Luft durchgeleitet hatte, war keine die Versuchsfehler übersteigende Erhöhung der Leitfähigkeit im Apparate zu konstatieren, während ein Versuch gelehrt hatte, daß bei der gleichen Versuchsanordnung, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß die Kupferspirale Zimmertemperatur hatte, nach 15 Min. die Leitfähigkeit auf den 30 fachen Betrag gestiegen war.

Es fragte sich nun, war durch die tiefe Temperatur die Veränderung bez. der Zusatz, den die Luft beim Durchstreichen der Wasserstrahlpumpe erhalten hatte, und durch welche die abnorm hohe Leitfähigkeit der Luft hervorgebracht war, vernichtet, oder nur im Kupferrohre zurückgehalten, also sozusagen ausgefroren? Es zeigte sich zu meiner großen Überraschung, daß das letztere der Fall war. Wurde nämlich das Kupferrohr, nachdem ein Versuch mit flüssiger Luft ausgeführt war, am einen Ende verschlossen, am anderen aber in Kommunikation mit dem Versuchsapparate gelassen, und ließ man nun das Rohr sich ganz langsam erwärmen, indem man es Zentimeter für Zentimeter aus der flüssigen Luft herauszog, so taute der eingefrorene Inhalt der Röhre wieder auf und wurde von der durch die Erwärmung sich ausdehnenden Luft mit in das Versuchsgefäß hinübergeführt. Schon nach 15 Min. war die Leitfähigkeit in dem Apparate auf das 10 fache gestiegen und stieg noch weiter. Wurde dagegen das Kupferrohr, ehe es aus der flüssigen Luft genommen wurde, ganz

von dem Versuchsapparate getrennt und auf Zimmertemperatur erwärmt, während gleichzeitig ein lebhafter Luftstrom hindurchgesaugt wurde, so war nach 15 Min. an oder mit dem Kupferrohr auf keine Weise mehr etwas nachweisbar, das Einfluß auf die Leitfähigkeit der Luft gehabt hätte.

Um zu untersuchen, ob in dem Schlangenrohrs eine sichtbare Substanzmenge ausfriert, habe ich das Cu-Rohr durch ein Glasrohr ersetzt. In einzelnen Versuchen glaube ich mit der Lupe an den Wandungen äußerst feine Eiskriställchen gesehen zu haben, doch war die Beobachtung sehr schwierig und deshalb nicht sicher. Daß es nicht abgeschiedene feste CO_2 war, habe ich durch Untersuchung des aufgefangenen Röhreninhaltes mit KOH festgestellt.

6. Die Herren Elster und Geitel haben zur Erklärung der abnorm hohen Leitfähigkeit der Luft in Kellerräumen etc. eine mögliche Radioaktivität der Luft selbst herangezogen. Ich will auf die mannigfachen Versuche hier nicht näher eingehen, die ich angestellt habe, um in dem, was in dem Kupferrohr ausgefroren war, das radioaktive Agens zu finden. Sie haben alle ein negatives Resultat gehabt, sind aber um deswillen nicht beweiskräftig, weil man wird einwenden können, daß für die Hervorbringung der beobachteten Effekte ja nur ganz minimale Mengen erforderlich sind, und diese können sich der Wahrnehmung entzogen haben. Ich möchte aber darauf aufmerksam machen, daß die abnorm hohe Leitfähigkeit der Luft und die im vorstehenden beschriebenen Erscheinungen in anderer und wie mir scheint, besonders einfacher Weise sich erklären lassen, nämlich durch die Annahme, daß das Wasser in ähnlicher Weise wie auf Säuren und Salze, so auch auf Gase eine stark ionisierende Wirkung auszuüben vermag. Man kann sich vorstellen, daß wenn ein Gas durch Wasser in Blasenform hindurchgepreßt wird, einzelne Gasmoleküle in so innige Berührung mit dem Wasser kommen, daß sie gewissermaßen darin gelöst werden, und sich mit einer, natürlich ganz minimalen Spur von Wasser so vereinigen, daß nachher ein in eine Wasserhülle gehülltes oder darin gelöstes Gasmolekül aus dem Wasser in die Luft tritt. Solche Moleküle würden nun, analog wie in Wasser befindliche Salzmoleküle, die Fähigkeit besitzen, außerordentlich leicht zu dissoziieren,

a. h. Ionen zu bilden, und auf diese Weise die Leitfähigkeit der Luft bedingen. Diese allerfeinsten mit den Luftmolekülen verbundenen Wasserteilchen dürfen natürlich nicht mit den weit beträchtlicheren Wassermengen verwechselt werden, die etwa in den Nebelbläschen enthalten sind. Das geht ja schon daraus hervor, daß die letzteren von einigermaßen dicht gestopfter Watte zurückgehalten werden, in ruhender Luft sich verhältnismäßig schnell absetzen, erstere aber nicht.

Daß sich aus der Annahme, das Wasser besitze auch für die Gasmoleküle eine ionisierende Kraft, die vorstehend beschriebenen Versuchsergebnisse leicht erklären lassen, ist wohl einleuchtend. Je stärker der Druck ist, mit dem die Luft durch das Wasser hindurchgepreßt wird, desto inniger, wird man annehmen dürfen, ist die Berührung und Durchmischung von Wasser und Luft, desto größer dementsprechend die Anzahl der erzeugten leicht ionisierbaren Moleküle, desto größer die Leitfähigkeit. In der Nähe eines hoch geladenen positiv elektrischen Körpers tritt ein starker Verbrauch, eine Erschöpfung der negativen Ionen ein, es bleibt der Raum angefüllt mit positiven Ionen, die einen dorthin gebrachten negativ geladenen Körper sehr schnell entladen. Überläßt man den Raum sich selbst, so sind nach kurzer Zeit schon sowohl positive als negative Ionen wieder in großer Zahl vorhanden. Ob diese aus den angrenzenden Gebieten durch Diffusion dorthin gekommen sind — dann müßte durch genügend langes Elektrisieren der Vorrat sich erschöpfen lassen — oder ob eine Regeneration der verbrauchten Ionen durch Ionenstoß etc. eintritt, müssen weitere Versuche erst entscheiden.

Daß die Luft ihre hohe Leitfähigkeit nicht verliert, wenn sie über P_2O_5 etc. geleitet wird, ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, wie schwer es ist, der Luft die letzten Spuren gewöhnlicher Feuchtigkeit zu entziehen, daß es sich hier aber nach der oben skizzierten Vorstellung um minimale Mengen in feinsten molekularer Verteilung handelt. Daß aber tatsächlich Wasser in der Luft an den Molekülen haftend vorhanden ist, dafür spricht, daß bei genügend tiefer Temperatur ein Erstarren und dann schnelles Zubodensinken stattfindet. Wird die Temperatur wieder erhöht, so fliegen die Luftwasserteilchen wieder davon und die Luft wird wieder leitend.

Nach dieser Vorstellung würde man sich auch die sogenannte natürliche Leitfähigkeit der Luft und besonders ihre Abhängigkeit von den meteorologischen Verhältnissen der Atmosphäre leicht erklären können. In der bewegten Luft bilden sich, wenn sie über feuchte Flächen, durch feuchtes Gebüsch etc. hinstreicht, je nach Umständen eine größere oder geringere Anzahl leicht dissoziierbarer Moleküle. Durch Ionenstoß, durch ultraviolettes Licht, durch Strahlen radioaktiver Substanzen¹⁾ werden diese in Ionen gespalten, und wird dadurch die Leitfähigkeit der Luft hervorgerufen. Diese zeigt jedenfalls in mehrfacher Beziehung dasselbe Verhalten wie die durch Wasser hindurchgeblasene Luft. Stellt man mit der aus der freien Atmosphäre entnommenen Luft die p. 116 beschriebenen Versuche an, so erhält man Resultate, die den dort mitgeteilten vollkommen entsprechen.

Leitete ich atmosphärische Luft durch das in flüssiger Luft befindliche Kupferrohr, so beobachtete ich eine Abnahme der Leitfähigkeit um ein Drittel, ja um die Hälfte ihres Betrages. Der Luft auf diese Weise die Leitfähigkeit ganz zu entziehen, ist mir allerdings nicht gelungen. Ob dies daran liegt, daß die durch das Schlangenrohr streichende Luft bei dem Eintritt in den Versuchsapparat die dort befindliche Luft selbst bei längerem Durchleiten nicht vollständig verdrängt hat, oder ob die Leitfähigkeit der Luft zum Teil von Ionen herrührt, die nicht ausfrieren, vermag ich noch nicht zu entscheiden. Hat man längere Zeit (1—2 Stunden) atmosphärische

1) Ich glaube, daß außer Radium, Polonium, Thorium etc. noch eine große Anzahl von Körpern radioaktiv sind, daß in dieser Beziehung zwischen Radium und Blei oder Zink z. B. ein ähnlicher, nur quantitativer Unterschied vorhanden ist, wie etwa hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften ein solcher zwischen Eisen und Blei besteht. Ich glaube bei meinen Versuchen deutliche Unterschiede in der Radioaktivität verschiedener Metalle beobachtet zu haben. Ich habe, um zunächst wenigstens einen orientierenden Versuch in dieser Richtung zu machen, zwei genau gleiche Gefäße aus Blei und aus Zink anfertigen lassen. Bei den meisten Versuchen ergab sich die Leitfähigkeit der Luft in dem Bleigefäße größer als in dem Zinkgefäße, nie umgekehrt, nur einige Male in beiden Gefäßen gleich. Die Versuchsanordnung mit dem Elektroskop scheint mir für diese Untersuchung nicht empfindlich genug. Ich gedenke die Frage auf anderem Wege zu verfolgen.

Luft durch die Kühlschlange geleitet, und man läßt dann die auftauende Kupferspirale ihren Inhalt in den Versuchsapparat entleeren, so beobachtet man in diesem eine bedeutende Steigerung der Leitfähigkeit, also gerade so wie bei den entsprechenden Versuchen mit der Luft des Wasserstrahlgebläses. Möglichenfalls läßt sich die große Leitfähigkeit der aus der auftauenden Kupferröhre tretenden Luft auch so erklären, daß beim Abkühlen auf tiefe Temperatur die Luft tatsächlich ihre Leitfähigkeit vollständig verliert — diese also nicht nur, wie oben angenommen, durch Ausfrieren sozusagen latent wird — und daß dann beim Auftauen die ausströmende Luft durch Hinstreichen an in der Röhre gebildeten feinsten Eiskriställchen wieder leitend wird. Denn ich habe gefunden, daß Luft auch dann ihre Leitfähigkeit vergrößert, wenn sie durch fein zerteiltes Eis oder Schnee geleitet wird.

7. Durch die vorstehenden Versuche ist gezeigt worden, daß Luft beim Durchblasen durch Wasser, beim Durch- oder Vorbeistreichen an mit Wasser befeuchteten Flächen eine Vermehrung ihrer Leitfähigkeit erlangt, so daß diese unter günstigen Umständen auf das mehr als Hunderfache ihres gewöhnlichen Betrages ansteigen kann.

Diese Leitfähigkeit hängt nicht ab von dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, wie er mit dem Hygrometer gemessen wird.

Die Leitfähigkeit verschwindet beim Abkühlen der Luft auf genügend tiefe Temperatur, erscheint aber wieder, sobald die Luft in dem Abkühlungsbehälter wieder erwärmt wird.

Die abnorm hohe Leitfähigkeit wird nicht zerstört beim Durchleiten durch ein elektrisches Feld.

Sie verschwindet, wenn die Luft in einem geschlossenen Behälter sich selbst überlassen bleibt, sehr langsam, erst nach mehreren Tagen, ja Wochen.

Ich glaube, daß die von Elster und Geitel beobachtete hohe Leitfähigkeit der Keller- und Bodenluft auf diese Weise entsteht. Ebenso glaube ich, daß zum mindesten ein Teil der stets in freier Luft vorhandenen Leitfähigkeit bez. deren Schwankungen auf die obige Erscheinung zurückzuführen sind, und daß die Ionisierung der Luft durch Wasser bei allen elektrischen Erscheinungen unserer Atmosphäre eine wesentliche Rolle spielt.

Die Hypothese, daß das Wasser nicht nur auf Säuren und Salze, sondern auch auf die Gase eine hohe dissoziierende Kraft auszuüben vermag, scheint mir geeignet, die beschriebenen Erscheinungen zu erklären,

Freiburg i. B., März 1903.

Nachtrag. Ich bin freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht worden, daß Sella und Pocchettino¹⁾ schon im Sommer vorigen Jahres Versuche über die Ionisierung der Luft beim Durchpressen durch Wasser beschrieben haben, und daß J. J. Thomson²⁾ eine Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht hat. Über die Publikation der erstgenannten Autoren ist mir bisher nur das Referat³⁾ zugänglich gewesen. Hiernach stellen die Verfasser nur die Tatsache fest und nehmen zur Erklärung das Vorhandensein eines radioaktiven Bestandteiles im Wasser an.

Hr. J. J. Thomson hat die meisten der Versuche, welche ich im vorhergehenden beschrieben habe, schon ausgeführt, meist allerdings mit wesentlich anderer Versuchsanordnung. Unsere Resultate stimmen durchweg gut überein, während unsere Erklärungsversuche verschieden sind. Ich hoffe hierauf zurückkommen zu können, sobald ich neues Beobachtungsmaterial gesammelt hat.

Freiburg i. B., Mai 1903.

1) A. Sella u. A. Pocchettino, Rendiconti Reale Accademia dei Lincei (5) 11. p. 527—531. 1902.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 1902.

3) A. Sella u. A. Pocchettino, Naturw. Rundschau 1902.

(Eingegangen 4. Mai 1903.)

6. Über die Leitfähigkeit fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen;

von A. Becker.

Gasförmige Körper werden unter der Einwirkung von Kathoden- und Röntgenstrahlen wie auch der Strahlen radioaktiver Stoffe zu Leitern der Elektrizität. Nach Versuchen von J. J. Thomson¹⁾ sollten auch nichtgasförmige Isolatoren bei Einwirkung von *Röntgenstrahlen* leitend werden. Indes hat Righi²⁾ unter Anwendung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln keine solche Wirkung nachweisen können. Demgegenüber mußte eine Untersuchung über das Verhalten flüssiger und fester Isolatoren gegen *Radiumstrahlen* von großem Interesse sein, abgesehen von der rein praktischen Bedeutung, die für das Arbeiten mit solchen Strahlen unter Verwendung fester Isolatoren vorhanden sein mußte. Da mir im Verlaufe meiner Untersuchungen an flüssigen Isolatoren die bezügliche Arbeit von P. Curie³⁾ bekannt wurde, die mir früher entgangen war, so sollen im folgenden nur die Resultate über feste Isolatoren mitgeteilt werden. Nach Curies Beobachtungen zeigt sich eine Leitfähigkeit bei flüssigen Isolatoren; dieselbe war auch in meinen Versuchen konstatiert. Es wird nun aus dem Folgenden hervorgehen, daß auch feste Dielektrika Leitfähigkeit erlangen, daß dieselbe aber äußerst gering ist, so daß ihr Einfluß auf die Isolation durch feste Körper bei elektrischen Messungen in den wenigsten Fällen wesentlich sein wird.

1) J. J. Thomson, *Nature* 53, p. 378 u. 583. 1895.

2) A. Righi, *Sulla propagazione dell' elettricità nei gas attraversati dai Raggi di Röntgen*, p. 55. 1896.

3) P. Curie, *Compt. rend.* 134. p. 420. 1902.

Es wurde lange vergeblich versucht, in der von Righi angewandten Weise aus dem Elektrizitätsverlust eines geladenen Leiters, der vollkommen in das betreffende Dielektrikum eingeschlossen war, eine eventuelle Leitfähigkeit des letzteren nachzuweisen, weil trotz verschiedener Vorsichtsmaßnahmen die Zerstreuung durch das Leitendwerden der Luft in der Umgebung der Zuleitungen, obwohl dieselben metallisch abgeschirmt waren, so groß war, daß dadurch die gesuchte Wirkung auf das Dielektrikum vollkommen verdeckt werden mußte.

Es ist der Versuchsbeschreibung Righis leider nicht zu entnehmen, welche Empfindlichkeit der Beobachtung seine Instrumente zuließen, so daß es fraglich bleibt, ob er überhaupt so kleine Ströme, wie sie hier auftreten, gemessen hat, oder ob er auch trotz der Anwendung größtmöglicher Empfindlichkeiten keine Leitfähigkeit konstatieren konnte. Es ist dies besonders von Interesse mit Rücksicht auf die eingangs erwähnte Arbeit von P. Curie, in welcher auch für Röntgenstrahlen Leitfähigkeit nachgewiesen ist. — Bei den im folgenden mitzuteilenden Versuchen wurde eine Anordnung getroffen, welche jede Störung durch gleichzeitiges Leitendwerden der umgebenden Luft so gut wie vollständig ausschließt, wie bei der Besprechung möglicher Fehlerquellen noch ersichtlich werden wird.

1. Die untersuchten Isolatoren bildeten die Zwischenschicht eines Kondensators von ziemlich kleiner Kapazität, der zur möglichsten Verhütung von Fehlerquellen die in der nachstehenden Fig. 1 angedeutete Form erhielt. Auf eine 0,9 cm dicke Bleiplatte mit kleinem zentralen Loch wurde mittels Siegelack eine etwas kleinere, 0,3 cm dicke Messingscheibe *m* sorgfältig aufgekittet. Darüber wurde der Isolator in einer solchen Weise gelagert, daß sich zwischen ihm und der Platte keine Luftblase befinden konnte. Auf demselben war ein rundes Aluminiumblech von 0,02 cm Dicke ebenfalls unter Vermeidung von Lufträumen derart aufgekittet, daß zwischen ihm und einer den ganzen Kondensator als Schutzhülle umgebenden Messingröhre nur ein äußerst schmaler isolierender Zwischenraum blieb. Auf das vollständig ebene Aluminiumblech wurde eine abermals 0,9 cm dicke Bleiplatte mit etwa 2 cm großer

zentraler Öffnung gelegt, welche zur Aufnahme des Radiumpräparates diente und durch einen 0,9 cm dicken Bleideckel verschlossen werden konnte. Die unterste Bleiplatte war mit der Messinghülle zur Erde geleitet, die Messingplatte stand durch einen angelöteten Draht mit dem Elektrometer, das Aluminiumblech mit einer Batterie V in Verbindung. Auf diese Weise konnte der Deckel beliebig weggenommen und das Präparat eingeführt oder entfernt werden, ohne daß dadurch die angelegte Spannung irgendwie beeinflusst wurde.

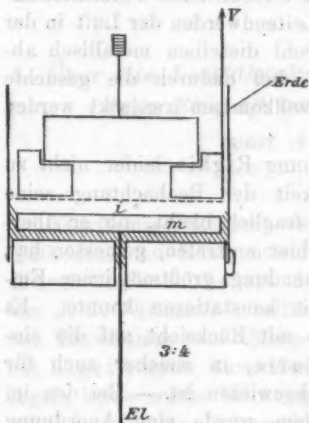


Fig. 1.

Als Meßinstrument benutzte ich ein Quadrantelektrometer mit großer Empfindlichkeit. Dasselbe befand sich ebenso wie die Zuleitungen und eine Schaltvorrichtung, welche sowohl die mehrfache Herstellung von Erdschluß als auch die Messung der Kapazität und Isolation der einzelnen Leiterteile zuließ, in dichten metallischen zur Erde geleiteten Schutzhüllen.

Zur Untersuchung kam ausschließlich ein mit „konzentriert“ bezeichnetes Radiumpräparat von E. de Haën. Etwa 150 mg dieser Substanz schloß ich in ein kleines Büchschen ein, das in die Bohrung der auf dem Aluminiumblech liegenden Bleiplatte gelegt werden konnte. Es bestand aus einem 0,5 cm hohen, etwa 1,4 cm weiten Messingring, dessen Öffnungen einerseits durch eine 0,1 cm dicke Bleischeibe, andererseits durch ein kleines Glasblättchen von 0,014 cm Dicke, wie solche als Beleuchtungsspiegelchen für die Beobachtung Newtonscher Ringe verwandt werden, mit Hilfe von Siegellack und einer dicken Schicht Wachs luftdicht verschlossen waren.

Der Ladestrom.

2. Wird das vorher geerdete Aluminiumblech mit den darauf liegenden Bleiteilen mit dem einen Pol einer andererseits abgeleiteten Batterie verbunden, so stellt sich ein Ladestrom vom Aluminiumblech zur Messingplatte des Meßkondensators ein, der anfänglich eine beträchtliche Stärke besitzt und allmählich bis zu einem bestimmten minimalen Grenzwert abnimmt. Die Abhängigkeit desselben von der Dauer der Einwirkung der elektrischen Kraft wird sehr wesentlich beeinflusst von vorhergehenden elektrischen Zuständen des Isolators infolge der Rückstandsbildung. Es wurde versucht, ob es nicht möglich sein sollte, an ein und demselben Kondensator Ladungsströme zu erhalten, die unabhängig von vorhergehenden elektrischen Einwirkungen eine fest bestimmbare Funktion der Ladezeit¹⁾ wären, so daß sie sich in genau derselben Weise in beliebig vielen Versuchen wiederholten. Dieser Fall war erreichbar; und zwar genügte es, beide Platten des von mir untersuchten Kondensators, nachdem derselbe jeweils etwa eine Stunde lang starken elektrischen Kräften ausgesetzt war, während 7—8 weiteren Stunden zur Erde zu leiten. Nachdem auf diese Weise eindeutig der Stromverlauf als Funktion der Zeit gegeben war, wurde das Präparat eingeführt und wieder der Stromverlauf studiert. Und zwar wurde jeweils im Interval einiger Minuten die Messingplatte von Erde isoliert und die sich auf ihr ansammelnde Elektrizitätsmenge ins Elektrometer überführt.

Solche Beobachtungen sind in ausgedehntem Maße mit einer Schellackschicht von ca. 0,15 cm Dicke ausgeführt worden. Um die Genauigkeit der Methode klar zum Ausdruck zu bringen, sind in der folgenden Tabelle drei unabhängige Beobachtungsreihen mit einer angelegten Spannung von + 1000 Volt ohne eingeführtes Präparat und zwei Reihen mit derselben

1) Darunter soll die Zeit verstanden sein, innerhalb welcher die elektrischen Kräfte auf den Isolator wirkten.

Spannung und eingeführtem Präparat zusammengestellt. Um gut die einzelnen Werte miteinander vergleichen zu können, wurden sie durch graphische Interpolation alle auf dieselbe Beobachtungszeit reduziert. Die Versuche wurden, wie die beigefügten Zahlen andeuten sollen, in der Weise ausgeführt, daß zuerst eine Reihe beobachtet wurde ohne Präparat, hierauf nach etwa 7 Stunden eine zweite mit Präparat, dann eine weitere ohne Präparat etc.

Tabelle I.

+ 1000 Volt. Schellack, 0,15 cm dick.

Ladezeit	Ohne Präparat				Mit Präparat		
	Zeit des Überganges von 0,5 Volt			Mittel	Zeit des Überganges von 0,5 Volt		Mittel
	1.	3.	5.		2.	4.	
Min.	Sek.	Sek.	Sek.	Sek.	Sek.	Sek.	Sek.
1	6,6	6,6	6,6	6,60	6,2	6,0	6,1
3	14,3	13,8	13,5	13,86	13,4	12,0	12,7
5	19,7	19,0	19,7	19,46	19,0	17,0	18,0
7	24,1	23,1	24,2	23,80	23,1	21,2	22,15
9	28,4	27,0	28,4	27,9	26,8	25,0	25,9
11	32,1	30,8	32,1	31,6	30,0	28,1	29,05
13	35,9	34,7	35,8	35,5	33,0	31,0	32,0
15	39,6	38,0	39,6	39,0	35,2	34,5	34,85
17	42,4	41,0	42,4	41,9	38,4	37,3	37,85
19	45,0	43,2	45,0	44,4	40,9	39,0	39,95
21	48,0	46,1	47,4	47,16	44,0	41,8	42,9
23	50,2	48,9	49,8	49,6	46,5	44,0	45,2
25	53,0	51,1	52,4	52,16	49,1	45,9	47,5
30	59,2	57,0	58,3	58,16	54,0	50,2	52,1

Aus den in zwei Kolonnen verzeichneten Mittelwerten der Übergangszeiten läßt sich die pro Sekunde übergegangene Spannung berechnen.

Tabelle II.

Ohne Präparat Volt pro Sek.	Mit Präparat Volt pro Sek.	Differenz
Volt	Volt	Volt
0,0757	0,0820	0,0063
0,0861	0,0893	0,0032
0,0257	0,0277	0,0020
0,0210	0,0226	0,0016
0,0179	0,0193	0,0014
0,0158	0,0172	0,0014
0,0141	0,0156	0,0015
0,0128	0,0143	0,0015
0,0119	0,0132	0,0013
0,0112	0,0125	0,0013
0,0106	0,0116	0,0010
0,0100	0,0110	0,0010
0,0096	0,0105	0,0009
0,0085	0,0096	0,0011

Im Mittel: 0,0013

Man sieht, daß unter dem Einfluß des Radiumpräparates sich eine schwache elektrische Strömung ausbildet, die ziemlich konstant erscheint, wenn man von den ersten beiden verhältnismäßig großen Werten absieht, die in der kurzen Beobachtungszeit von 6—13 Sekunden vielleicht ungenau bestimmt sind.

In derselben Weise wurde eine Reihe von Beobachtungen mit einer angelegten Spannung von + 500 Volt ausgeführt. Es ergab sich, daß im Mittel 0,0006 Volt pro Sekunde unter der Einwirkung der Radiumstrahlen durch die Schellackschicht gingen.

Die Kapazität des Kondensators, Elektrometers und der Zuleitungen betrug in diesem Fall $1,11 \cdot 10^{-10}$ Farad, so daß die infolge der Strahlung hervorgerufenen Ströme $144,3 \cdot 10^{-15}$ bez. $66,6 \cdot 10^{-15}$ Amp. betrugen.

Diese Versuche und solche mit Paraffinkondensatoren zeigten, daß zwar eine Leitfähigkeit durch die Bestrahlung eintritt, daß dieselbe indes so gering ist, daß man zweifelhaft sein konnte, mit dieser Methode eindeutige Resultate zu erzielen. Es wurde deshalb nicht mehr der zeitliche Verlauf des Stromes im Dielektrikum berücksichtigt, sondern mit den eigentlichen Messungen erst begonnen, wenn annähernd nach

längerer Elektrisierung sich eine stationäre Strömung eingestellt hatte.

Das Sättigungsmaximum.

3. Die Beobachtungen sind in der Weise ausgeführt worden, daß ich nach Anlegen der bestimmten Spannung an die Aluminiumplatte eine längere Zeit verstreichen ließ, bis sich durch vorläufige Versuche ergab, daß die elektrische Strömung im Dielektrikum etwa ihren minimalen Grenzwert erreicht hatte. Dann wurden hintereinander sechs bis zehn Beobachtungen gemacht, indem die Verbindung der Messingplatte des Kondensators mit der Erde aufgehoben und die auftretende Elektrizitätsmenge ins Elektrometer überführt wurde. Wegen der außerordentlich kleinen Ausschläge, die trotz einer Empfindlichkeit von etwa 20 cm pro Volt erhalten wurden, war es notwendig, die Überführungszeit sehr groß zu wählen; sie betrug 3 Min. Dabei konnten die Ausschläge sehr scharf abgelesen und der Einfluß der Strahlen eindeutig festgestellt werden. Der letztere ergab sich aus einer Reihe von weiteren sechs bis zehn Beobachtungen nach Einführung des Präparates in den Kondensator.

4. Die Messingplatte des Kondensators wurde zunächst mit einer 0,13 cm dicken Schicht geschmolzenen Paraffins bedeckt. Darüber wurde nach dem Erstarren der Masse eine warme Aluminiumscheibe gelegt, die so tief eingedrückt wurde, daß sämtliche Lufträume verschwinden mußten. Die von dem in dem darauf liegenden Bleibehälter befindlichen Präparat ausgesandten Strahlen durchdrangen sonach das Aluminiumblech, die Paraffinschicht und gelangten zur Messingscheibe. Die Aluminiumscheibe wurde nacheinander auf + 8, + 32, + 64 und + 128 Volt geladen, und jeweils nach einiger Zeit die Beobachtungen ausgeführt, und zwar in der Weise, daß etwa 6—10 mal die innerhalb 3 Min. übergegangene Elektrizitätsmenge in Skalenteilen bestimmt wurde ohne Präparat, daß dann das Präparat in den Kondensator gelegt wurde und weitere sechs bis zehn Ablesungen folgten, daß hiernach nach Entfernen des Präparates abermals beobachtet wurde etc. Es sollen die Mittelwerte aus den einzelnen Beobachtungsreihen übersichtlich zusammengestellt werden.

Tabelle III.

+ 8 Volt.

+ 82 Volt.

Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt
Ohne Präparat	
0,331	0,02383
Mit Präparat	
0,411	0,02984
Ohne Präparat	
0,327	0,02397
Mit Präparat	
0,354	0,02619
Ohne Präparat	
0,251	0,01869
0,0054 Volt.	
$E = 3,76 \cdot 10^{-15}$ Amp.	

Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt
Ohne Präparat	
0,353	0,02665
Mit Präparat	
0,589	0,04517
Ohne Präparat	
0,366	0,02854
Mit Präparat	
0,559	0,04388
Ohne Präparat	
0,366	0,02891
0,01637 Volt.	
$E = 11,42 \cdot 10^{-15}$ Amp.	

+ 64 Volt.

+ 128 Volt.

Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt
Ohne Präparat	
0,420	0,03326
Mit Präparat	
0,770	0,06152
Ohne Präparat	
0,404	0,03260
Mit Präparat	
0,700	0,05698
Ohne Präparat	
0,400	0,03284
0,02642 Volt.	
$E = 18,43 \cdot 10^{-15}$ Amp.	

Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt
Ohne Präparat	
0,498	0,04133
Mit Präparat	
1,002	0,08366
Ohne Präparat	
0,510	0,04284
0,04158 Volt.	
$E = 29,01 \cdot 10^{-15}$ Amp.	

Die den Isolator durchfließenden Ströme sind unter Zugrundelegung einer Kapazität von $1,256 \cdot 10^{-10}$ Farad berechnet. Es zeigt sich die Erscheinung, daß der Leitungsstrom mit der Größe der Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten zunimmt und zwar annähernd linear, in ähnlicher Weise wie dies bei Luft etwa der Fall ist.

Eine analoge Beobachtungsreihe wurde an einer weiteren Paraffinschicht von 0,58 cm Dicke ausgeführt. Es ergeben sich die folgenden Resultate:

Tabelle IV.

Spannung	Volt pro 3 Min.	Stromstärke
Volt	Volt	Amp.
+ 8	0,00367	$2,49 \cdot 10^{-15}$
+ 32	0,01350	$9,16 \cdot 10^{-15}$
+ 64	0,01975	$13,82 \cdot 10^{-15}$
+ 128	0,03812	$22,48 \cdot 10^{-15}$

Es ist danach festgestellt, daß Paraffin durch Radiumstrahlen eine geringe Leitfähigkeit erlangt, wenn man die obere Kondensatorplatte mit dem *positiven* Pol einer Batterie verbindet. Es fließt dann ein schwacher Strom positiver Elektrizität zur unteren Platte und kann mit dem Quadrantelektrometer gemessen werden.

Es mußte nun von großer Wichtigkeit sein, zu erfahren, ob die Erscheinung in derselben Weise sich auch abspielen wird, wenn die Kondensatorplatte *negativ* geladen wird. Denn es war dies, da man die konstatierte Leitfähigkeit nicht ohne weiteres mit derjenigen der Gase vergleichen konnte, nicht von vornherein zu übersehen.

Zu diesem Zweck wurden mehrere Beobachtungen mit einem Paraffinkondensator von 0,18 cm Schichtdicke gemacht, von denen eine mitgeteilt sei. Das Aluminiumblech wurde mit dem negativen Pol der Batterie verbunden, und nach Erreichung des Sättigungsmaximums begannen jeweils acht Messungen ohne Präparat, hierauf wieder acht mit Präparat etc. Die angegebenen Zahlenwerte sind jeweils das Mittel aus solchen acht Ablesungen.

Tabelle V.

— 64 Volt.

— 128 Volt.

Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.	Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt	cm	Volt
Ohne Präparat		Ohne Präparat	
0,004	0,00038	0,076	0,00745
Mit Präparat		Mit Präparat	
0,244	0,02318	0,460	0,04554
Ohne Präparat		Ohne Präparat	
0,004	0,00038	0,057	0,00570
Mit Präparat		Mit Präparat	
0,276	0,02677	0,388	0,03918
Ohne Präparat		Ohne Präparat	
0,053	0,00519	0,004	0,00040
0,0234 Volt.		0,03755 Volt.	
$E = 16,33 \cdot 10^{-15}$ Amp.		$E = 26,12 \cdot 10^{-15}$ Amp.	

Die Leitfähigkeit bleibt somit auch bestehen, wenn eine negative elektrische Kraft auf den Kondensator wirkt, und zwar, soweit dies bei der etwa 6 Proz. betragenden Genauigkeit aus den Versuchen hervorgeht, mit derselben Größe wie bei positiver Elektrisierung. (Die Resultate sind in der Fig. 3 auf p. 135 graphisch dargestellt.)

Es ist von Interesse, den Beobachtungen zu entnehmen, daß die Leitfähigkeit nach Einbringen des Präparates nicht sofort einen konstanten Wert annimmt, sondern daß sie erst schnell und dann allmählich während einer ziemlich beträchtlichen Zeit ansteigt, um schließlich ein Maximum zu erhalten. Ebenso sinkt auch nach dem Herausnehmen des Präparates aus dem Kondensator die Leitfähigkeit nicht plötzlich, sondern allmählich auf ihren normalen Stand zurück. Es ist also jeweils eine bestimmte Zeit erforderlich, bis die Isolatorschicht in den Zustand gekommen ist, in welchem sie unter den gegebenen äußeren Bedingungen das Maximum ihrer Leitfähigkeit besitzt, während andererseits auch eine ähnlich lange Zeit erforderlich ist, um diesen Zustand wieder vollständig zu

verlieren. Es ist diese Erscheinung besonders bei höheren Spannungen sehr augenfällig, und zwar scheint die charakteristische Zeitdauer bei positiver Elektrisierung größer zu sein als bei negativer, besonders scheint bei letzterer die Leitfähigkeit sehr rasch ihrem Grenzwert nahegekommen zu sein, während im ersten Fall auf die anfänglich ziemlich schnelle Zunahme ein längeres langsames Ansteigen folgt. Es ist dies aus den beistehenden Kurven (Fig. 2) zu entnehmen, die die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zeitdauer der Beobachtung darstellen für den Paraffinkondensator von 0,13 cm

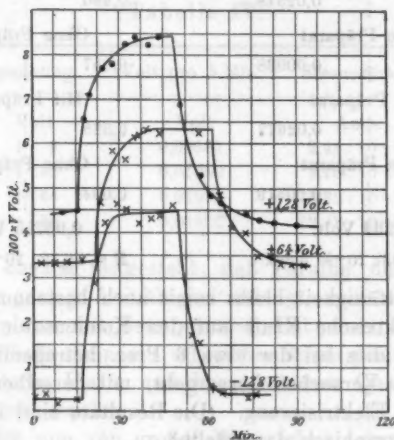


Fig. 2.

Schichtdicke bei einer angelegten Spannung von + 64 und + 128 Volt und für den 0,18 cm dicken Kondensator mit - 128 Volt Spannung. Für den letzteren war in vielen Fällen dieser zeitliche Verlauf noch viel schwächer markiert. Den früheren Angaben der Leitfähigkeiten sind jeweils die Grenzwerte zu Grunde gelegt. Eine Abhängigkeit der Erscheinung von der Dicke der Isolatorschicht läßt sich den ausgeführten Beobachtungen leider nicht entnehmen, weil nur sehr wenige speziell diese Frage behandelnde Experimente gemacht wurden und weil außerdem die Leitfähigkeit bei dickeren Schichten geringer ist und deshalb weniger diesen charakteristischen Fall hervortreten läßt.

5. Wenn aus dem vorhergehenden die Existenz der Leitfähigkeit für Schellack und Paraffin als konstatiert gelten kann, so wurden doch zur weiteren Prüfung der Frage nach dem Gültigkeitsbereich noch *Glimmer* und *Hartgummi* untersucht. Die Messungen mußten in diesen Fällen allerdings unter erschwerenden Umständen ausgeführt werden infolge der größeren Rückstandsbildung dieser Isolatoren. Besonders war eine bedeutend größere Zeit bis zur annähernden Sättigung notwendig. Ein rundes Glimmerblatt von 0,025 cm Dicke und vollständig homogener Struktur wurde mittels einer äußerst dünnen Schicht geschmolzenen Waxes auf die fein polierte Messingplatte des Kondensators geklebt; darauf wurde in gleicher Weise unter jeglicher Verhütung von Luftblasen das 0,02 cm dicke Aluminiumblech gekittet. Die erhaltenen Mittelwerte aus jeweils zwei Beobachtungsreihen mit dem Präparat und drei Reihen ohne Präparat sind die folgenden:

Tabelle VI.

Spannung	Volt pro 3 Min.	Stromstärke
Volt	Volt	Amp.
+ 8	0,00209	$1,80 \cdot 10^{-15}$
+32	0,00863	$3,12 \cdot 10^{-15}$
+64	0,00483	$4,18 \cdot 10^{-15}$

Die im Glimmer hervorgerufene Leitfähigkeit ist gegenüber derjenigen im Paraffin viel geringer, sie gehorcht aber

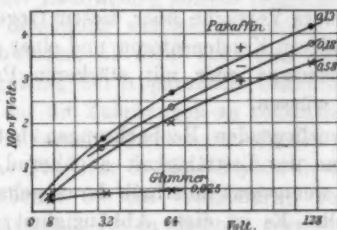


Fig. 3.

demselben Gesetz mit Bezug auf ihre Abhängigkeit von der angelegten Spannung, wie die beigelegten Kurven (Fig. 3) andeuten.

Für eine 0,137 cm dicke Hartgummischeibe, die ebenfalls mit Wachs aufgeklebt war, wurden zwei Beobachtungen mit + 8 Volt ausgeführt.

Tabelle VII.

+ 8 Volt.		+ 8 Volt.	
Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.	Skalenteile pro 3 Min.	Volt pro 3 Min.
cm	Volt	cm	Volt
Ohne Präparat		Ohne Präparat	
0,102	0,00867	0,089	0,00765
Mit Präparat		Mit Präparat	
0,184	0,01564	0,182	0,01565
Ohne Präparat		Ohne Präparat	
0,096	0,00816	0,099	0,00851
0,00722 Volt.		0,00757 Volt.	

$$E = 5,85 \cdot 10^{-15} \text{ Amp.}$$

Daß feste Isolatoren durch Einwirkung von Radiumstrahlen leitend werden, kann sonach als allgemein zutreffend gelten. Es dürfte indes kaum möglich sein, mit wenigen Versuchen exakte Resultate über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke zu erhalten, solange der Beobachtung nur solch minimale Ausschläge zur Verfügung stehen, wie sie hier auftraten. Fernere Versuche über diesen Gegenstand werden deshalb mit größeren Kondensatoren und einer größeren radioaktiven Substanzmenge oder mit stärkeren Präparaten ausgeführt werden müssen.

Aus den vorliegenden Beobachtungen hat sich gezeigt, daß die Zunahme der Leitfähigkeit annähernd der Spannung proportional ist, wenigstens innerhalb der eingehaltenen Grenzen von 0—128 Volt. Es ist diese Abhängigkeit sonach ähnlich wie für Luft, nur daß bei dieser sehr bald ein Sättigungsmaximum annähernd erreicht wird, während bei festen Isolatoren bei 128 Volt noch keine Anzeichen dafür vorhanden waren. Dasselbe hat Curie für flüssige Isolatoren konstatiert.

Zum Vergleich diene die beigegefügte Kurve (Fig. 4) für Luft, deren Abszissen die Potentialdifferenz und deren Ordinaten das Hundertfache der innerhalb 3 Min. übergegangenen Spannung — bei annähernd derselben Kapazität wie früher — für

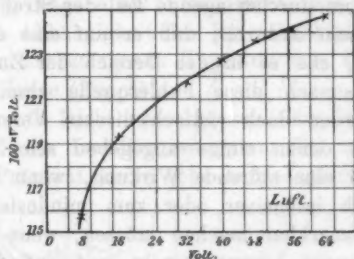


Fig. 4.

eine 0,33 cm dicke Schicht darstellen. Es ist dadurch auch ein Maß für die Stärke des benutzten Präparates gegeben. Die Leitfähigkeit von Paraffin ist also etwa 50 mal, diejenige von Glimmer sogar über 200 mal geringer als von Luft.

Fehlerquellen.

6. In Anbetracht der äußerst geringen Ströme, die bei den obigen Messungen zu beobachten waren, mußte der Gedanke nahe liegen, ob deren Existenz nicht eine reine Folge von kleinen Fehlerquellen wäre oder ob nicht wenigstens eine wesentliche Beeinflussung hierdurch in Betracht käme. Es mußte deshalb der Ermittlung solcher möglicher Fehlerquellen weitestgehende Beachtung zugewiesen werden. Zunächst war die Frage aufzuwerfen, ob nicht etwa eine störende Wirkung der in der Umgebung der Apparateile befindlichen leitend gewordenen Luft auf die Zuleitungen zu konstatieren wäre. Dies schien schon von vorneherein verneint werden zu müssen, weil sich erstlich das Präparat in allen Fällen in einer engen Bleikammer von überall 0,9 cm Wandstärke befand und weil außerdem die Apparateile in dichten geerdeten Metallhüllen lagen. Ein Übertragen der Elektrizität von einem außerhalb befindlichen geladenen Körper durch die leitende Luft auf die Zuleitungen war danach ausgeschlossen. Daß äußere elektrische Kräfte vollständig abgeschirmt waren, bewies der mehr-

mals wiederholte Versuch, nach dem die Entladungen einer ganz in der Nähe befindlichen Kathodenröhre ebenso wie die eines Induktatoriums keinerlei Einfluß auf das Elektrometer zeigten. Ebenso mußte der eventuell noch die Messingplatte des Kondensators durchdringende Teil der Strahlung unschädlich gemacht sein dadurch, daß er auf eine dicke geerdete Bleiplatte traf, ehe er in den Bereich der Zuleitungsdrähte kam. Wenn sonach diese Fehlerquelle eliminiert zu sein schien, so wurden doch vielfach direkte Versuche hierüber angestellt, von denen einige angegeben seien. Es ist einleuchtend, daß eine störende Wirkung, wenn sie vorhanden war, sich noch intensiver oder zum mindesten in gleicher Weise hätte bemerkbar machen müssen, wenn das Präparat aus seiner Kammer herausgebracht und auf den Bleideckel gelegt wird, also direkt neben den Zuleitungen intensiv auf die umgebende Luft wirken kann.

Einige Zahlenbeispiele sollen die Erscheinung, die in diesem Fall auftritt, beleuchten:

Tabelle VIII.

Paraffin 0,13 cm. + 64 Volt.

Skalenausschlag pro 3 Min.				
Ohne Präparat	Mit Präparat	Ohne Präparat	Präparat auf Bleideckel	Ohne Präparat
cm	cm	cm	cm	cm
0,41	0,78	0,43	0,43	0,44
0,43	0,80	0,43	0,43	0,43
0,42	0,79	0,41	0,39	0,40
0,43	0,79	0,38	0,30	0,41
Mittel 0,422	0,790	0,412	0,413	0,420

Es fehlt also jeder störende Einfluß; die Tatsache wurde wiederholt bei allen benutzten Kondensatoren konstatiert.

Wenn demnach wohl der beobachtete Ausschlag sicher nicht zu groß war, weil keine fremde Ladung zuströmen konnte, so war doch ein Elektrizitätsverlust durch rasche Abgabe an die umgebende leitende Luft nicht ausgeschlossen. Es wurde deshalb die Isolation sämtlicher stromführenden Teile ohne

und mit Präparat wiederholt dadurch gemessen, daß der Kondensator nebst allen Leitungen, die Ladung aufzunehmen hatten, mit Hilfe eines Daniellelementes auf ein kleines Potential geladen und die allmählichen Verluste durch Isolationsmängel und eventuelle Abgabe an leitend gewordene Luft festgestellt wurden. Die Abhängigkeit des Potentialabfalles für die etwa $1,2 \cdot 10^{-10}$ Farad betragende Kapazität von der Zeit gibt die beistehende Kurve (Fig. 5) an.

Man könnte leicht versucht sein, aus derselben zu entnehmen, daß die Isolation wenigstens bis zu etwa 0,5 Volt auch ohne Präparat keine sehr befriedigende gewesen wäre.

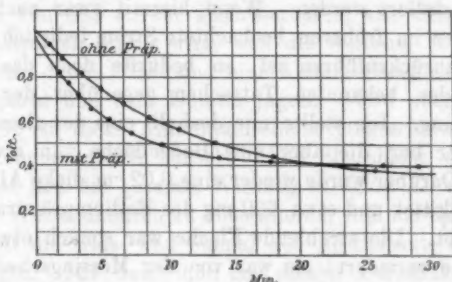


Fig. 5.

Es ist dies indes nur scheinbar der Fall, wenn berücksichtigt wird, daß das Daniellelement nur eine Sekunde lang angeschaltet war, so daß ein Teil der eingeführten Elektrizitätsmenge durch Eindringen in die benutzten Isolatoren verloren ging. Die Isolation mit eingeführtem Präparat ist nur bei Spannungen über 0,5 Volt gegen diejenige ohne Präparat schlechter; unterhalb 0,4 Volt aber ist sie in beiden Fällen vollkommen, indem von da ab kaum ein Abfall mit der Zeit mehr konstatierbar ist. Da es bei meinen Beobachtungen immer nur Spannungen von hundertstel Volt waren, die direkt gemessen wurden, so mußte demnach die Existenz eines Isolationsfehlers verneint werden.

7. Nach den direkten Untersuchungen von P. und S. Curie ¹⁾ führen die Radiumstrahlen negative Ladungen mit sich, und

1) P. u. S. Curie, Compt. rend. 130. p. 647. 1900.

zwar wird der von ihnen erhaltene Strom vom Präparat durch Paraffin hindurch nach einer Metallplatte zu etwa 10^{-10} Amp. angegeben. Vergleicht man damit die von mir erhaltenen Zahlen für die Leitfähigkeit, so fällt deren Kleinheit jenen gegenüber auf; besonders scheint die Vermutung berechtigt, daß die von mir der Leitfähigkeit zugeschriebenen Ströme wohl wesentlich von diesem Strom negativer Quanten beeinflußt sein müßten. Es wurde deshalb die Spannung abgeschaltet, und das Aluminiumblech nebst der Bleikammer mit der Erde verbunden. In diesem Fall konnte nun niemals ein merklicher Elektrizitätsübergang vom Präparat zur Messingplatte konstatiert werden. Wenn hiermit zwar nachgewiesen ist, daß der im früheren beobachtete Strom lediglich auf Leitfähigkeit zurückzuführen ist, so bedurfte doch das negative Ergebnis den bekannten Tatsachen gegenüber der näheren Untersuchung. Ich stellte mir deshalb eine der alten ähnliche Bleikammer her, die aber eine Bodenfläche von etwa 8 qcm freiließe. Darüber wurde wieder eine 0,02 cm dicke Aluminiumscheibe gekittet und etwa 600 mg des Radiumpräparats darauf ausgebreitet. Die strahlende Fläche war sonach etwa um das Siebenfache vermehrt; sie war von der Messingscheibe durch eine 0,1 cm dicke Paraffinschicht getrennt. Wurde jetzt wieder das Aluminiumblech geerdet, so stellte sich ein schwacher Strom negativer Elektrizität durch das Paraffin hindurch nach der Messingscheibe ein. Für 3 Min. jeweiliger Stromdauer betrug derselbe nach Anbringung der Korrektur durch Strahlungsverluste:

Tabelle IX.

Skalenteile	Volt
cm	Volt
0,12	0,00792
0,14	0,00924
0,16	0,01056
0,15	0,00990
0,14	0,00924
0,14	0,00924
0,17	0,01122
0,12	0,00792
0,14	0,00937

Daraus resultiert eine Stromstärke von $6,24 \cdot 10^{-15}$ Amp., also etwa von der Größe, wie sie bei kleinen Spannungen durch Leitung früher erhalten wurde.

Einen ähnlichen Strom positiver Elektrizität erhielt ich, wenn die Messingscheibe geerdet und das Aluminiumblech mit dem Elektrometer verbunden wurde; eine genaue quantitative Messung war indes hierbei nicht möglich wegen des großen Verlustes durch Abgabe an die leitende Luft.

Es ist hiermit eine Übereinstimmung meiner Messungsergebnisse mit Bezug auf die Existenz einer negativen Strömung mit denen anderer Beobachter nachgewiesen. Bei den früheren Versuchen betrug die benutzte Substanz nur den vierten Teil des obigen, die strahlende Fläche war etwa $\frac{1}{7}$, und die Strahlen hatten außer der Aluminiumscheibe noch ein dünnes Glasblättchen zu durchlaufen. Daraus läßt sich wohl schließen, daß der in diesem Fall vorhandene Strom negativer Quanten kleiner sein mußte als 10^{-15} Amp. und sonach der Beobachtung entging.

8. Die Beobachtungen zeigen, daß die Leitfähigkeit den Isolatoren von den schwer absorbierbaren, also den schnellen Kathodenstrahlen erteilt wird, weil die Wirkung deutlich war, obwohl eine dünne Glas- und eine Aluminiumschicht zwischen dem Präparat und dem Isolator lagen. Wird aber noch eine zweite 0,02 cm dicke Aluminiumscheibe eingeschaltet, so geht die Wirkung erheblich zurück. Eine Bleischicht von 0,1 cm Dicke hält fast die gesamte Wirkung zurück. Es war dies in einfacher Weise dadurch zu konstatieren, daß ich das Präparat einmal auf die Glas- und einmal auf die Bleiseite des Büchschens legte. Mit dem 0,58 cm dicken Paraffinkondensator und positiver Spannung wurde z. B. für die Leitung gefunden:

Tabelle X.

Skalenausschlag.

Ohne Präparat	Präparat Glasseite	Präparat Bleiseite	Präparat Glasseite	Ohne Präparat
cm	cm	cm	cm	cm
0,35	0,60	0,39	0,49	0,35
0,31	0,60	0,38	0,52	0,36
0,34	0,59	0,40	0,55	0,34
Mittel 0,33	0,59	0,39	0,52	0,35

Ebenso ist z. B. für den 0,18 cm dicken Paraffinkondensator bei negativer Spannung:

Tabelle XI.
Skalenausschlag.

Präparat Glasseite	Präparat Bleiseite	Ohne Präparat
cm	cm	cm
0,35	0,15	0,03
0,38	0,14	0,00
0,36	0,10	0,01
0,35	0,15	0,01
Mittel 0,36	0,13	0,01

9. Die Beobachtungen zeigen sonach die Existenz eines unter dem Einfluß der ablenkbaren Radiumstrahlen in festen Isolatoren auftretenden Leitungsstromes, der zwar bedeutend geringer ist als für Gase, aber doch im wesentlichen ähnlichen Gesetzen gehorcht. Seine Größe ist innerhalb des Bereiches der benutzten Spannungen diesen (annähernd) proportional. Die Leitung tritt bei positiver sowohl wie bei negativer Spannung in derselben Größe auf. Zu einer Erklärung der Erscheinung muß wohl angenommen werden, daß die vom Präparat ausgeschleuderten Teilchen negativer Elektrizität oder Quanten auf ihrem Wege durch den Isolator wieder selbst positive und negative Kerne¹⁾ erzeugen, die selbst stärkere Ladungen mit sich führen als die sie erzeugenden Quanten, weil die Leitungsströme gegenüber dem Strom negativer Elektrizität, wie er bei geerdeter Aluminiumscheibe auftritt, erheblich größer sind. Es ist dieser Vorgang den Erscheinungen, wie sie Kathodenstrahlen in einem Gase bieten, analog, wie aus den Untersuchungen von Lenard²⁾ hervorgeht. Während nämlich die von den Kathodenstrahlen mitgeführte Ladung ziemlich beträchtlich ist, so kann sie doch niemals in Luft auf einer Metallplatte angesammelt werden, vielmehr verliert eine solche, wenn sie auf einige hundert Volt positiv oder negativ geladen ist, in der Nähe des Aluminiumfensters fast sofort ihre Ladung an die leitend gewordene Luft. Mit der

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 572. 1900.

2) P. Lenard, Wied. Ann. 61. p. 240. 1894; 63. p. 253. 1897; 64. p. 279. 1898.

obigen Annahme kann dann der Leitungsvorgang in derselben Weise für Isolatoren gedacht werden, wie ihn Drude in der zitierten Arbeit für Metalle erklärt hat. Es wäre wohl hinzuzufügen, daß die gebildeten Kerne wohl nur sehr langsam den elektrischen Kräften zu folgen vermögen. Daraus würde sich die allmähliche Zunahme der Leitfähigkeit mit der Dauer der Bestrahlung bis zu einem Maximalwert erklären. Die gefundene Nachwirkung ist auch bei Gasen bekannt, bei denen nur die Dauer stark abgekürzt ist.

Kiel, im Mai 1903.

(Eingegangen 16. Mai 1903.)

Nachschrift bei der Korrektur (16. Juni 1903). — Nachdem das Vorstehende dem Druck übergeben war, hat Becquerel einige Beobachtungen über die Leitfähigkeit des festen Paraffins in *Compt. rend.* 136. p. 1173. 1903 veröffentlicht. Er beschränkt sich auf die Feststellung der schon von mir mitgeteilten Tatsache der rückständigen Leitfähigkeit nach Entfernen des Präparates.

7. Zur Theorie der Zustandsgleichung; von C. Dieterici.

Die hier wiedergegebenen Überlegungen zur Theorie der Zustandsgleichung sind für die Fragestellung und Durchführung der sofort nachfolgenden experimentellen Untersuchung bestimmend gewesen.

1. Aus den Beobachtungen über die Isothermen verschiedener Stoffe, wie sie in den letzten Jahren insbesondere von Amagat und S. Young ausgeführt sind, gehen zwei Tatsachen, welche sich auf das Verhalten der Substanzen im kritischen Zustand beziehen, deutlich hervor. Die Tatsache I ist von S. Young stets hervorgehoben und auch schon mehrfach diskutiert; sie ist in der Gleichung

$$(I) \quad \frac{R \vartheta_n}{p_n v_n} = 3,7$$

ausgesprochen und besagt: bei allen „normalen“ Substanzen ist das „ideale“ kritische Volumen $v_0 = R \vartheta_n / p_n$ — d. i. dasjenige Volumen, welches nach den idealen Gasgesetzen eintreten müßte — 3,7 mal so groß, als das beobachtete v_n .

Oder wie man diese Beobachtung auch aussprechen kann: der beim kritischen Volumen tatsächlich beobachtete Druck ist 3,7 mal so klein, als derjenige, welcher nach den idealen Gasgesetzen eintreten müßte.

Dieser letzten Aussprache reiht sich sofort die Tatsache II an, welche bisher nicht beachtet ist.¹⁾ Sie lautet „der Spannungskoeffizient $(\partial p / \partial \vartheta)_{v=c}$ ist beim kritischen Volumen fast genau doppelt so groß, als er nach den idealen Gesetzen sein müßte“, oder in Zeichen

$$(II) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v=v_n} = \frac{R}{\frac{1}{2} v_n}.$$

Da diese Tatsache II, wie bemerkt, bisher nicht beachtet ist, muß ich sie zunächst an der Hand der Beobachtungen be-

1) Vgl. C. Dieterici, Ann. d. Phys. 5. p. 61. 1901.

weisen und führe den Beweis so, daß mit den beobachteten Spannungskoeffizienten der Ausdruck $\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v}$ berechnet und mit dem tatsächlich beobachteten Volumen v_n verglichen wird. Dabei sind alle Angaben auf 1 g Substanz umgerechnet, die Gaskonstante

$$R = \frac{84500 \text{ g cm}}{M \text{ } ^\circ \text{C.}}$$

gesetzt, worin M das Molekulargewicht bezogen auf $O = 16$ bedeutet. Der Spannungskoeffizient $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ ist für $v = v_n$ und $\vartheta = \vartheta_n$ nur in wenigen Fällen angegeben. Für Normalpentan¹⁾ und Isopentan²⁾ in den Tabellen von S. Young; für Kohlensäure³⁾ ist er von Amagat für zwei Volumina angegeben, welche dem kritischen sehr nahe liegen und es umschließen, so daß man mit Sicherheit interpolieren kann. Die Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben und damit nach (II) $\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_n}$ berechnet.

Tabelle I.

	M	ϑ_n	p_n	v_n	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_n$	$\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_n}$	Beobachter
malpentan	72,12	470,2	25100 mm Hg	4,303 cm ³	407,3 mm Hg	2,12 cm ³	S. Young
pentan	72,12	460,8	25005 „	4,266 „	401 „	2,15 „	„
alsensäure	44	304,35	72,9 Atm.	2,155 „	1,73 Atm.	1,072 „	Amagat

Bei diesen drei Stoffen ist also auf etwa 1 Proz. genau

$$\frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{v=v_n}} = \frac{1}{2} v_n.$$

Bei den meisten Stoffen fehlen direkte Beobachtungen des Spannungskoeffizienten $(\partial p / \partial \vartheta)_{v=v_n}$; dagegen liegen die Beobachtungen der Sättigungsspannungen bis zur kritischen Temperatur hin vor. Nach einem Satz, den van der Waals

1) S. Young, Phil. Mag. (5) 47. p. 360. 1898.

2) S. Young, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 193—240. 1899.

3) E. H. Amagat, Compt. rend. 114. p. 1093—1322. 1892; Physik. Revue 1. p. 22—28. 1892.

schon vor Jahren ausgesprochen¹⁾ hat, auf den ich selbst durch eine andere Betrachtung gekommen bin, muß bei jeder Temperatur der Mittelwert der Spannungskoeffizienten genommen zwischen den beiden Sättigungsvolumen gleich der Zunahme $\partial p_s / \partial \vartheta$ der Sättigungsspannung sein. Daraus folgt unmittelbar, daß im kritischen Zustand

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial \vartheta} \right)_{\phi = \phi_k} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v = v_k}$$

sein muß.

Man kann also den Spannungskoeffizienten im kritischen Punkt durch die Zunahme der Sättigungsspannung ersetzen; damit entsteht die folgende Tabelle, in die auch zum Vergleich die schon soeben berechneten Stoffe aufgenommen sind, berechnet mit der Zunahme der Sättigungsspannung.

Tabelle II.

	<i>M</i>	ϑ_k	p_k	v_k	$\left(\frac{\partial p_s}{\partial \vartheta} \right)_{\phi = \phi_k}$	$\frac{R}{\left(\frac{dp_s}{d\vartheta} \right)_{\phi_k}}$	Beobachtet
Normalpentan	72,12	470,2	25100 mm Hg	4,908 cem	370 mm Hg	2,93 cem	S. You
Isopentan	72,12	460,8	25005 "	4,266 "	380 "	2,269 "	"
Kohlensäure	44	304,35	72,9 Atm.	2,155 "	1,71 Atm.	1,087 "	Amag
Schweifige Säure	64,06	429,0	78,9 "	1,923 "	1,28 "	0,998 "	Caill
Benzol	78,06	561,5	36395 mm Hg	3,291 "	450 mm Hg	1,769 "	S. You
Normalheptan	100,16	539,9	20415 "	4,266 "	290 "	2,140 "	"
Normaloktan	114,18	569,2	18780 "	4,297 "	260 "	2,094 "	"
Diisopropyl	86,14	500,4	23345 "	4,148 "	340 "	2,122 "	"
Diisobutyl	114,18	549,8	18650 "	4,227 "	265 "	2,054 "	"
Äther	74,1	467,4	27060 "	3,81 "	480 "	1,75 "	"
Hexamethylen	84,06	458	30252 "	3,659 "	390 "	1,898 "	"

Die Sicherheit der in vorstehender Tabelle enthaltenen Rechnung ist keine sehr große aus dem einfachen Grunde, weil man die Zunahme der Sättigungsspannung nur durch Differenzbildung der Drucke selbst gewinnen kann und naturgemäß nur unterhalb der kritischen Temperatur, so daß eine — wenn auch kleine — Extrapolation auf diese selbst vorgenommen werden muß. Da beide Umstände Unsicherheit

1) Vgl. hierzu Kesom, Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam p. 298. 1902; Communication from the Laboratory, Leyden Nr. 75. 1902.

2) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 6. p. 867. 1901.

der Werte für die Zunahme der Sättigungsspannung bedingen, sind diese nur in runden Zahlen angegeben. Der Satz II trifft mit einer Sicherheit von weniger als 5 Proz. zu bei Kohlensäure, schwefliger Säure, Heptan, Oktan, Diisopropyl, Butyl Abweichungen von mehr als 5 Proz. bis höchstens 10 Proz. zeigen Normalpentan, Isopentan, Benzol, Äther und Hexamethylen. Die ersten beiden dieser Stoffe ergaben nach Tab. I völlige Übereinstimmung, so daß vermutlich bei ihnen entweder die Zunahmen der Sättigungsspannungen zu niedrig oder das kritische Volumen zu klein angegeben ist. Merkwürdige Unregelmäßigkeiten zeigen auch die Sättigungsspannungen von Äther nach den Beobachtungen von Ramsay und Young. Die Abweichungen verraten keine Regelmäßigkeit, so daß man fast vermuten darf, daß sie durch Beobachtungsunsicherheit bedingt sind. Es kommt aber auch zunächst nicht darauf an, die Tatsache II als eine absolut streng zutreffende anzuerkennen, sondern nur als eine solche, die auf wenige Prozente genau ist.

2. Von den bisher vorliegenden Formen der Zustandsgleichung vermag keine die beiden Erfahrungstatsachen I und II zugleich erfüllen.

Alle Formen der Zustandsgleichung kommen auf die ihr von van der Waals gegebene allgemeine Gleichung

$$(1) \quad p + \pi = \frac{R\vartheta}{v-b}$$

zurück, worin b die van der Waalssche Volumenkorrektur und π der Waalssche Kohäsionsdruck ist.

Will man dann aus den Isothermenbedingungen des kritischen Zustandes

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\kappa = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\kappa = 0$$

die Konstanten der Gleichung 1 bestimmen, so bedarf man einer speziellen Annahme über den Kohäsionsdruck II. Die erste Annahme von van der Waals

$$\pi = \frac{a}{v^2}$$

führt auf die bekannten Beziehungen

$$b = \frac{1}{3} v_\kappa, \quad p_\kappa = \frac{a}{27 b^2}, \quad \vartheta_\kappa = \frac{8 a}{27 R b}$$

und damit auf

$$\frac{R \vartheta_\kappa}{p_\kappa v_\kappa} = 2,67.$$

Demnach ist die Erfahrung I nicht erfüllt, ebensowenig Erfahrung II, denn sofern man nur π in der allgemeinen Gleichung (1) als unabhängig von ϑ ansieht, verlangt die Erfahrung II $b = \frac{1}{3} v_n$ und nicht $b = \frac{1}{3} v_n$, wie es die Isothermenbedingung ergibt.

Wie schon früher nachgewiesen¹⁾, nützt es nicht viel, die als Volumenfunktion in der durch die theoretischen Überlegungen von H. A. Lorentz, Jäger, Boltzmann nahegelegten Form anzunehmen; man kann im günstigsten Falle $R \vartheta_n / p_n v_n = 3$ erreichen, aber nicht 3,7.

Fragt man, ob überhaupt unter einer Annahme für den Kohäsionsdruck π in der Form

$$\pi = \frac{a}{v^n}$$

die Tatsachen I und II erfüllbar sind, so ergeben die Isothermenbedingungen für $n = \frac{5}{3}$ zwar $R \vartheta_n / p_n v_n = 3,75$, also eine befriedigende Übereinstimmung mit Tatsache I, aber auch $b = \frac{1}{4} v_n$ im Widerspruch mit Tatsache II. Umgekehrt führt die Annahme $n = 3$ zwar auf $b = \frac{1}{2} v_n$, erfüllt also Tatsache II, verlangt aber auch $R \vartheta_n / p_n v_n = 1,5$ im Widerspruch mit Erfahrung I.

Demnach kann man mit einer Annahme $\pi = a/v^n$ nie beide Erfahrungen zugleich erfüllen.

van der Waals hat später dem Kohäsionsdruck π die Form

$$\pi = \frac{a}{v^3} \cdot e^{\frac{\vartheta_n - \vartheta}{v_n}}$$

gegeben, ihn also als Temperatur und Volumenfunktion dargestellt. Mit dieser Annahme führen die kritischen Isothermenbedingungen auf

$$b = \frac{1}{3} v_n, \quad a = 27 b^3 \cdot p_n, \quad \frac{R \vartheta_n}{p_n v_n} = 2,67,$$

also auf denselben der Erfahrung I widersprechenden Wert, wie die ursprüngliche Annahme. Der Spannungskoeffizient

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 69. p. 695. 1899.

im kritischen Punkt wird unter Benutzung der angegebenen Werte von a und b

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v=v_n} = \frac{R}{\frac{1}{2} v_n},$$

also auch im Widerspruch mit der Erfahrung II.

3. Ich selbst habe bei Berechnung der Isothermen den Ausdruck:

$$p = \frac{R \vartheta}{v - b} e^{-\frac{C_\vartheta}{v}}$$

gebildet¹⁾, worin b dieselbe Konstante wie bei van der Waals ist, C_ϑ eine unbekannte, durch empirische Berechnung zu bestimmende Temperaturfunktion ist. Der Kohäsionsdruck π ist dann durch die allgemeine Gleichung (1) bestimmt. Der gebildete Ausdruck hat dieselben charakteristischen Merkmale, wie der Waalsche, nämlich die der „Kontinuität“. Die kritischen Bedingungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\kappa = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\kappa = 0$$

führen unter der Annahme $b = \text{konst. auf}$

$$b = \frac{1}{2} v_\kappa, \quad C_{\vartheta_\kappa} = 2 v_\kappa$$

und damit auf

$$\frac{R \vartheta_\kappa}{p_\kappa v_\kappa} = 3,895$$

in Übereinstimmung mit Erfahrung I.

Daß dieser Ausdruck in der Tat zur Berechnung der Isothermen bis zu Dichten, welche noch über die kritische hinausgehen, geeignet, ist früher nachgewiesen. Bei größeren Dichten treten dann Abweichungen auf, welche auf eine Veränderung der Größe b mit dem Volumen hinweisen. In der Tat muß b , wie es auch die theoretischen Überlegungen ergeben, bei größeren Dichten kleiner werden, denn sonst würde ein Volumen kleiner als $\frac{1}{2} v_\kappa$ nicht vorkommen können.

Unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet aber auch dieser Ausdruck ebenso wie der Waalssche, wenn man an ihn dieselbe Forderung stellt, daß er auch den Spannungskoeffizienten im kritischen Zustand im Einklang mit Er-

1) C. Dieterlei, Ann. d. Phys. 5. p. 51—58. 1901.

fahrung II geben soll. Oder mit anderen Worten: wie ist die unbekannte Temperaturfunktion C_ϕ zu wählen, damit auch der Erfahrung II genügt wird.

Es ist nicht möglich, diese Frage eindeutig zu lösen, denn aus

$$p = \frac{R\vartheta}{v-b} e^{-\frac{C_\phi}{v}}$$

folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{p}{\vartheta} - \frac{p}{v} \cdot \left(\frac{\partial C_\phi}{\partial \vartheta}\right)$$

oder

$$\left[\vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p\right] = -\frac{p}{v} \cdot \vartheta \cdot \left(\frac{\partial C_\phi}{\partial \vartheta}\right).$$

Damit die Funktion C_ϕ den Erfahrungen I und II genügt, müßte sie so gebildet sein, daß

$$\left(\frac{\partial C_\phi}{\partial \vartheta}\right)_v = -6,4 \frac{v_*}{\vartheta_*}$$

ist.

Durch diese eine für $\vartheta = \vartheta_*$, $v = v_*$ geltende Aussage ist aber die unbekannte Funktion nicht in ihrem ganzen Verlaufe bestimmt und weitere Berechnungen an der Hand der vorliegenden Druckbeobachtungen haben mir die Unmöglichkeit gezeigt, sie zu berechnen, weil, wie sich sofort zeigen wird¹⁾, hierzu die Druckbeobachtungen nicht ausreichen.

Der von mir gebildete Ausdruck für den durch die Kohäsion verminderten äußeren Druck p stößt also auf genau dieselbe Schwierigkeit, wie die Waalsschen Hypothesen für den Kohäsionsdruck. Der tiefere Grund für diese liegt darin, daß, da man gezwungen ist, die klare rein mechanische Auffassung von van der Waals über den Kohäsionsdruck zu verlassen, ihn vielmehr als Temperaturfunktion auffassen muß, man jede durch Anschauung vermittelte Führung für die richtige Hypothesenbildung verliert. Auch die theoretischen Überlegungen von Sutherland, Reinganum²⁾ u. a., welche diese Lücke auszufüllen streben, können immerhin nur für geringe Dichten eine Anleitung geben.

1) Vgl. Abschnitt 4 dieser Arbeit.

2) M. Reinganum, Inaug.-Diss. Göttingen 1899.

4. Bei dieser Sachlage scheint es mir richtig, die Frage so zu stellen: Welche neuen Beobachtungen können beigebracht werden, die geeignet sind, zur richtigen Erkennung des Kohäsionsdruckes zu führen?

Zu ihnen gelangt man, wenn man die allgemeine Gleichung (1)

$$(1) \quad p + \pi = \frac{R\vartheta}{v - b}$$

nach ϑ differentiiert und mit ϑ multipliziert, so gewinnt man

$$\left[\vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p \right] = \pi - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_v.$$

Der links stehende Ausdruck ist aber aus der mechanischen Wärmetheorie bekannt, denn betrachtet man die Energie U einer Substanz als Funktion von ϑ und v , so ist, wie bekannt, für jede isotherme reversible Änderung:

$$(2) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p = \pi - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_v,$$

und damit ist ausgesprochen, daß die Frage nach der Bildung eines Ausdruckes für den Kohäsionsdruck π mit dem aus der Thermodynamik bekannten Problem der Bildung der Energiefunktion einer Substanz zusammenfällt.

Hr. Reinganum¹⁾ hat die Vermutung ausgesprochen, daß die Berechnung der Energieänderung mit dem Volumen bei konstanter Temperatur oder der „Ausdehnungswärme“, wie er sie nennt, vielleicht noch im stande ist, das Problem der Zustandsgleichung zu fördern, und in der Tat kann man wohl erwarten, daß diese Energieänderung besonders einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Indessen kann man sich bald überzeugen, daß mit dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial die Frage nicht gelöst werden kann. Die nötige Berechnung ist schon mit negativem Erfolge von S. Young und R. Innes²⁾ getan. Denn Hr. S. Young findet, daß in jeder Isochore oder Isopykne nach der neueren allgemein vorgeschlagenen Bezeichnung der Druck proportional der Temperatur sich ändere; also

$$v = c, \quad p = \beta \vartheta - \alpha$$

sei, wo α und β nur Volumenfunktionen sind.

1) l. c.

2) S. Young u. R. Innes, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 237. 1899.

Daraus würde folgen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{\theta=c} = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p = \pi - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_v = \alpha.$$

Wenn die Energieänderung mit dem Volumen bei konstanter Temperatur wirklich die gleiche wäre für jede Temperatur und nur vom Volumen abhinge, so müßten sich die von S. Young gefundenen empirischen Konstanten α als Volumenfunktionen darstellen lassen. Das gelingt aber nicht, so daß nichts übrig bleibt, als die empirischen Konstanten α und β für jedes Volumen in tabellarischer Übersicht zusammenzustellen. Zudem hebt sowohl S. Young wie auch Amagat hervor, daß die Darstellung, daß in jeder Isopykne $p = \beta \vartheta - \alpha$ sei, nur eine empirische Annäherung ist, daß deutliche Anzeichen darauf hindeuten, daß α und β nicht völlig unabhängig von der Temperatur sind, es aber unmöglich ist, sie genauer aus den Druckbeobachtungen zu erschließen. Deshalb ist es auch unmöglich, die Abhängigkeit des Waalsschen Kohäsionsdruckes π von Temperatur und Volumen zu ermitteln.¹⁾

Differenziert man die Gleichung (2) noch einmal nach ϑ , so erhält man unter Hinzuziehung der Definition der spezifischen Wärme c_v einer Substanz durch

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v,$$

die teilweise aus der Thermodynamik bekannte Gleichung

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{\theta} = \frac{\partial c_v}{\partial v} = \vartheta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2}\right)_v = - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \vartheta^2}\right)_v.$$

Wenn die empirische Darstellung von S. Young streng wäre, daß für $v=c$ $p = \beta \vartheta - \alpha$ ist, so würde $(\partial^2 p / \partial \vartheta^2)_v = 0$ und damit $c_v = \text{konst.}$ unabhängig vom Volumen und damit eine Forderung der kinetischen Gastheorie erfüllt sein. Indessen muß man begründete Zweifel dagegen hegen, die für „Gase“ gültige Anschauung der kinetischen Gastheorie auch auf die zu Flüssigkeiten verdichteten Gase auszudehnen, also anzunehmen, daß z. B. c_v für flüssiges Wasser denselben Wert haben soll, wie für gesättigten oder ungesättigten Wasserdampf gleicher Temperatur.

1) Vgl. p. 150 dieser Arbeit.

Amagat bemerkt in einer seiner Arbeiten, daß es wohl kaum je möglich sein wird, die Druckbeobachtungen so genau zu gestalten, daß man auch den zweiten Differentialquotienten mit Sicherheit aus ihnen erschließen und damit die Frage beantworten kann, ob c_p konstant ist oder nicht. Aus den sehr genauen Beobachtungen von S. Young an Isopentan kann man herauslesen, daß für $v > v_k$ die Werte für $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ im allgemeinen die Tendenz haben, mit steigender Temperatur abzunehmen, also $\partial^2 p / \partial \vartheta^2$ ist negativ, c_p nimmt also mit dem Volumen ab.

Bei v nahe gleich v_k ist $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ fast exakt konstant, also $\partial^2 p / \partial \vartheta^2 = 0$ c_p konstant.

Bei den Flüssigkeitsdichten $v < v_k$ nimmt $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ mit steigender Temperatur im allgemeinen etwas zu, $\partial^2 p / \partial \vartheta^2$ also positiv c_p wächst also mit dem Volumen.

Es sind also Andeutungen dafür da, daß die spezifische Wärme c_p einer Substanz bei kleinem Flüssigkeitsvolumen einen kleinen Wert hat, daß sie mit wachsendem Volumen zunimmt, beim oder in der Nähe des kritischen Volumens einen maximalen Wert hat, und bei den größeren Dampfvolumen wieder abnimmt.

Da es unmöglich, aus den Druckbeobachtungen mehr als Andeutungen herauszulesen, so tritt die Frage auf, ob es nicht möglich ist, durch direkte kalorimetrische Untersuchung der spezifischen Wärmen ihre Größe und ihre Abhängigkeit vom Volumen zu ermitteln. Gelingt dies, so hat man offenbar den Vorteil, daß man nach Gleichung (8) aus dem ersten Differentialquotienten der spezifischen Wärme eine Aussage über den zweiten Differentialquotienten des äußeren Druckes und ebenso des Waalschen Kohäsionsdruckes gewinnt, und kann hoffen, auf diesem Wege zur richtigen Fassung für diesen Druck geführt zu werden.

Das ist die Frage, welche zur folgenden Arbeit geführt hat. Es ist zunächst Aufgabe der experimentellen Forschung, ausschlaggebende neue Beobachtungen anzustellen.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, Mai 1903.

(Eingegangen 11. Mai 1903.)

8. Die spezifischen Wärmen der Kohlensäure und des Isopentans; von C. Dieterich.

1. Wenn es sich darum handelt, die spezifischen Wärmen von Substanzen in allen möglichen Zuständen, dem kritischen und denen der flüssigen und dampfförmigen zu ermitteln, so ist selbstverständlich jede Mischungsmethode ausgeschlossen. Man ist gezwungen, die Substanzen in Gefäße einzuschließen, deren Wandungen kräftig genug sind, die hohen hier in Betracht kommenden Drucke auszuhalten, sie in diesen Gefäßen auf bestimmte Temperaturen zu erhitzen und die Wärme zu beobachten, die hierzu nötig ist. Ein Parallelversuch mit einem gleichartigen leeren Gefäß lehrt die Wärme kennen, welche von den Gefäßwandungen getragen wird, die Differenz ergibt die von der eingeschlossenen Substanz beanspruchte Wärme. Man sieht sofort, daß man es also mit einer Differenzmethode zu tun hat und daß die Unsicherheiten, welche jeder Differenzmethode anhaften, hier besonders groß werden müssen, weil man, um den hohen Drucken zu begegnen, die Gefäßwandungen kräftig genug machen muß, daher die Wärme, welche von den Wandungen beansprucht wird, jedenfalls immer den größeren Teil der gesamten beobachteten Wärme ausmacht, nur ein kleinerer Teil von der eingeschlossenen Substanz getragen wird.

Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse gelingt es, völlig zuverlässige Beobachtungen zu erlangen unter Anwendung des Bunsenschen Eiskalorimeters, welches sich wiederum ausgezeichnet bewährt hat. In der Tat steckt der einzige kalorimetrische Fehler in dem „Gang“ des Kalorimeters; dieser kann aber beliebig klein gemacht werden; er ist unabhängig von der Größe der bei einem Versuche zur Beobachtung kommenden Wärmemenge. Ebenso wie man mit einer passend empfindlichen Wage auch kleine Gewichtsmengen durch Diffe-

renzen relativ großer Gewichte genügend sicher bestimmen kann, so kann man auch mit dem Eiskalorimeter, weil seine „Empfindlichkeit“ unabhängig von der gesamten Wärmezufuhr ist, relativ kleine Wärmemengen noch genügend sicher aus der Differenz großer Wärmequanten bestimmen. Als Versuchssubstanzen wählte ich zunächst Kohlensäure und Isopentan; aus verschiedenen Gründen, denn zunächst zeigen die sofort folgenden Überlegungen, daß eine genaue Berechnung der skizzierten Beobachtungen nur möglich ist, wenn zum mindesten die Sättigungsdrucke und -dichten bekannt sind; dann aber ist es zur eingehenden Verfolgung wünschenswert, auch die gesamten Isothermen der untersuchten Substanzen zu kennen. Das ist bei den genannten Stoffen der Fall.

2. *Theorie der Versuche.* Es sei ein Gefäß (Glasrohr) vom Hohlvolumen V luftfrei mit dem Gewicht M einer Substanz gefüllt, so wird im allgemeinen die Substanz in zwei Phasen zerfallen, v_2 sei das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes, v_1 das der Flüssigkeit, m die Masse des Dampfes, so ist

$$(1) \quad \begin{cases} V = (M - m) v_1 + m \cdot v_2 = M \cdot v_1 + m(v_2 - v_1), \\ m = \frac{V - M v_1}{v_2 - v_1}. \end{cases}$$

Tritt eine Temperaturerhöhung ein, so geschieht sie bei konstantem Gesamtvolumen, denn von der verschwindend kleinen Volumenvergrößerung des Hohlraums durch die Ausdehnung der Glaswandungen kann wohl abgesehen werden. Die Anwendung der allgemeinen Gleichung der mechanischen Wärmetheorie; welche jede Änderung eines aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Systems beschreibt,

$$(2) \quad dQ = \vartheta \cdot d\left(\frac{m r}{\vartheta}\right) + M c_s d\vartheta,$$

worin r die Verdampfungswärme, c_s die spezifische Flüssigkeitswärme unter Sättigungsdruck bezeichnet, auf den vorliegenden speziellen Fall liefert dann unter Zuhilfenahme der Clausius-

1) Hier wie im folgenden sind stets alle Größen in gleichen Einheiten gemessen angenommen.

Clapeyronschen Gleichung für die Verdampfungswärme den Ausdruck:

$$dQ = \vartheta \cdot d \left[(V - Mv_1) \frac{dp_s}{d\vartheta} \right] + Mc_s d\vartheta,$$

worin p_s den Sättigungsdruck bezeichnet, oder ausgeführt

$$dQ = \vartheta \cdot \left[-M \frac{dv_1}{d\vartheta} \frac{dp_s}{d\vartheta} \cdot d\vartheta + (V - Mv_1) \frac{d^2 p_s}{d\vartheta^2} d\vartheta \right] + Mc_s d\vartheta.$$

Integriert man diesen Ausdruck zwischen zwei Grenzen, indem man berücksichtigt, daß

$$\vartheta \cdot \frac{d^2 p_s}{d\vartheta^2} \cdot d\vartheta = d \left[\vartheta \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s \right]$$

ist, so gewinnt man nach einigen Umformungen

$$(3) [Q]_0^t = \left[(V - Mv_1) \left(\vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s \right) \right]_0^t + M \cdot \int_0^t \left(c_s - p_s \frac{dv_1}{d\vartheta} \right) d\vartheta.$$

Die beiden rechts stehenden Ausdrücke haben eine einfache physikalische Bedeutung, denn die innere Verdampfungswärme einer Substanz oder ihre Energieänderung zwischen flüssigem und Dampfvolumen bei konstanter Temperatur ist

$$q = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_\vartheta dv = (v_2 - v_1) \left(\vartheta \cdot \frac{\partial p_s}{\partial \vartheta} - p_s \right)$$

und die Masse des im Rohre vorhandenen Dampfes war nach (1)

$$m = \frac{V - Mv_1}{v_2 - v_1}.$$

Folglich stellt

$$(4) \left[(V - Mv_1) \left(\vartheta \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} - p_s \right) \right]_0^t = [mq]_0^t$$

die Differenz der Dampfwärmen bei der hohen bez. niederen Temperatur dar oder die Differenz der Energie, welche bei der Temperatur t bez. 0 in Dampfform im Rohre enthalten ist.

Der zweite Ausdruck ist die „Flüssigkeitswärme“, d. h. die spezifische Wärme unter Sättigungsdruck vermindert um die äußere Arbeit, welche bei der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit gegen den Dampfdruck geleistet wird. Ich möchte sie, um einen kurzen Ausdruck zu haben, als die „innere spezifische Wärme im Sättigungszustand“ bezeichnen, denn in

der Tat entsteht sie ja aus der gewöhnlich als spezifische Wärme im Sättigungszustand bezeichneten Größe c_s , geradeso durch Abzug der äußeren Arbeit, wie die innere Verdampfungswärme ρ aus der totalen r entsteht. Ich bezeichne diese innere spezifische Wärme mit c_i ; wie leicht ersichtlich, ist sie auch die Energieänderung der Flüssigkeit im Sättigungszustand; es ist also

$$(5) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_s = c_i = c_s - p_s \frac{dv_i}{d\vartheta}$$

und damit wird

$$(6) \quad [Q]_0^t = [m\rho]_0^t + M \int_0^t c_i \cdot d\vartheta = [m\rho]_0^t + M \cdot c_{i,m}(t - 0),$$

worin $c_{i,m}$ die mittlere innere spezifische Wärme bedeutet. Die beobachtete Wärme $[Q]_0^t$ enthält demnach keinen Ausdruck, welcher auf äußere Arbeit sich bezieht, denn wenn die Substanz vollkommen abgeschlossen ist, kann nach außen keine Arbeit abgegeben noch von außen aufgenommen werden; die gesamte Wärme wird also allein zur Energieänderung des Zweiphasensystems verwendet.

Der Ausdruck ist völlig streng, gilt aber nur so lange, als zwei Phasen vorhanden sind. Das erste Glied rechts $[m\rho]_0^t$ ist nun fast stets klein gegenüber dem zweiten Gliede, der inneren Flüssigkeitswärme, und da es klein ist, kann es stets mit genügender Sicherheit berechnet werden, wenn Gesamtvolumen und Masse, das spezifische Volumen der Flüssigkeit v_i und der Sättigungsdruck p_s und seine Zunahme bekannt sind. Daß $[m\rho]_0^t$ nur klein ist, kann man sofort an einem Beispiel erkennen. Sei ein Rohr vom Hohlraum 1,5 ccm so mit CO_2 gefüllt, daß bei 0° 1 ccm von Flüssigkeit erfüllt ist, so ist $(m\rho)_0$ die Verdampfungswärme bei 0° für die geringe Masse, welche in den Dampfraum von 0,5 ccm hineingeht. Erwärmt man das Rohr, so wächst $[m\rho]_t$ zuerst, weil m schneller wächst als ρ abnimmt. Nähert man sich aber derjenigen Grenztemperatur, bei welcher die Substanz als Flüssigkeit das Rohr ganz erfüllt, so wird die Dampfmenge wieder kleiner und schließlich Null; bei der Grenztemperatur — im obigen Beispiel etwa bei 25° —, bis zu welcher Gleichung (6) gültig ist, würde also $[m\rho]_t = 0$ werden. Demnach würde $[m\rho]_0^t$ positiv

und klein sein, wenn t noch merklich von der Grenztemperatur entfernt ist, kurz vor der Grenztemperatur Null werden, und bei der Grenztemperatur negativ gleich $(m\varrho)_0$ sein.

Je nach der eingeschlossenen Masse kann man bei gegebenem Volumen die Grenztemperatur beliebig legen. Ist die Masse relativ groß, so wird sie schon vor der kritischen Temperatur das Rohr in flüssiger Phase ganz erfüllen, wählt man sie kleiner, so kann man leicht erreichen, daß sie noch in flüssiger Phase das Rohr kurz vor der kritischen Temperatur erfüllt; wählt man sie noch kleiner, so sinkt die Grenztemperatur wieder bis zu derjenigen, bei welcher die geringe eingefüllte Masse in Form von gesättigtem Dampf das gebotene Volumen ganz erfüllt. Für diesen Grenzfall geht die Gleichung (6) über in

$$[Q]_0' = M\varrho_t - m_0\varrho_0 + M \cdot c_{im} \cdot t.$$

Erhitzt man derartige Rohre über die Grenztemperaturen hinaus, bis zu denen Gleichung (6) gültig ist, so würde man entweder die spezifische Wärme c_v der Flüssigkeit bei konstantem Volumen beobachten, oder die spezifische Wärme h_v des überhitzten Dampfes, wenn man nach Clausius' Bezeichnung mit h_v die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes, also h_v die „innere“ spezifische Wärme des gesättigten Dampfes und mit h_v die des überhitzten Dampfes bei konstantem Volumen bezeichnet.

3. *Experimentelle Details.* Die Glasrohre, welche die zunächst beobachteten Substanzen Kohlensäure und Isopentan enthielten, waren aus Jenaer Verbundglas, von Schott und Gen. bezogen, hergestellt. Diese Glassorte hat die für diese Versuche sehr willkommenen Eigenschaften großer Druckfestigkeit, so daß relativ geringe Wandstärken genügten, und großer „Temperaturfestigkeit“, d. h. Unempfindlichkeit gegen plötzliche Temperaturänderung. Ich habe bei den Versuchen mit Isopentan Rohre dieser Art bis auf 240°C . erhitzt, sie plötzlich in die im Eiskalorimeter enthaltene Spülflüssigkeit von 0° hineinfallen lassen, ohne daß sie sprangen, obgleich im Momente des Einfallens ein innerer Druck von mehr als 60 Atm. herrschte.

Für Kohlensäure wurden zwei Serien von Rohren benutzt, die eine von 10 mm äußerem, 6 mm innerem Durchmesser. Diese konnten bis nahezu auf 100 Atm. beansprucht werden;

eine zweite Reihe von Rohren von 4 mm innerem, 9 mm äußerem Durchmesser ertrug Drucke bis nahezu 200 Atm.

Für Isopentan konnten, da hier nur geringere Drucke in Betracht kamen, die Rohre dünner gewählt werden; für Erhitzungen bis zur kritischen Temperatur ($p_k = 25000$ mm Hg = ca. 33 Atm.) dienten Rohre von 5 mm lichtem Durchmesser und nur 1 mm Wandstärke; bei 40 Atm. innerem Druck war die Grenze der Haltbarkeit erreicht, für höhere Überhitzungen wurden daher Rohre von 3 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke verwendet. Rohre von etwa 12 cm Länge dieser Art wurden bei etwa 8 cm vom einen rund zugeblasenen Ende verjüngt, ihr Gewicht und ihr Hohlvolumen bis zu einer Marke an der verjüngten Stelle durch Quecksilberwägung ermittelt. Nach der Füllung wurden die Rohre an der Marke zugeschmolzen, das abgezogene Stück und das gefüllte Stück gewogen und dadurch die Konstanten jedes Rohres, Glasgewicht G , Gewicht der Füllung M und Volumen V bestimmt. Die geringe Unsicherheit des Volumens, welche beim Zuschmelzen an der Marke entstand, fällt nicht in Betracht. Für einzelne Rohre wurde das Volumen nach Beendigung der Versuche durch Aufschneiden und nochmaliges Auswägen mit Quecksilber noch einmal exakt bestimmt. Das benutzte Isopentan war ebenso, wie das von S. Young verwendete, von Kahlbaum bezogen und nach Youngs Vorschriften über Phosphorpentoxyd noch einmal destilliert, es zeigte denselben Siedepunkt von fast genau 28°C . wie das Youngsche Präparat, so daß man wohl der Identität der untersuchten Stoffe sicher sein kann. Die Füllung bot keine Schwierigkeit: die Rohre wurden mit einem Überschuß von Flüssigkeit gefüllt, mit einer Wasserstrahlpumpe ein Teil der Flüssigkeit zum Verdampfen gebracht, und, wenn genug Substanz abgesaugt war, wurde zugeschmolzen. Die Füllung der Kohlensäure-Rohre geschah so, daß aus käuflicher CO_2 Schnee hergestellt wurde, den man langsam aus einer Dewarschen Flasche verdampfen ließ; ein aus der Flasche herausführendes Entwicklungsrohr führte zu dem zu füllenden Rohre, durch welches die CO_2 gasförmig hindurchstrich. Nach einiger Zeit konnte man sicher sein, daß alle Luft durch CO_2 verdrängt war, dann wurde das zu füllende Rohr mit flüssiger Luft gekühlt, und nachdem eine

passende Menge CO_2 sich kondensiert hatte, zugeschmolzen. Daß die Füllung völlig luftfrei gelungen war, zeigten die Rohre mit großer Füllung dadurch, daß bei Erwärmung auf die Grenztemperatur die Substanz als Flüssigkeit das Rohr ganz erfüllte und bei darauf folgender Abkühlung an den Rohrwandungen haftete.

Der Thermostat bestand aus einem Porzellanzylinder von 35 cm Länge, 0,5 cm Wandstärke, 8 cm lichter Weite, auf den ein Konstantendraht von etwa 2 mm Durchmesser mit 17 Ω Widerstand aufgewickelt war. Die oberen und unteren 10 cm Höhe des Hohlraumes waren durch Asbestscheiben ausgefüllt, durch die zentrisch ein Glasrohr von 12 mm lichter Weite von oben herein und nach unten heraus führte. Als eigentlicher Heizraum kam nur der mittlere Hohlraum von 15 cm Höhe in Betracht, welcher oben und unten durch Messingscheiben mit entsprechender zentrischer Durchbohrung von 12 mm begrenzt war. An die obere dieser Messingscheiben war ein mehrfach quer durchbohrtes Messingrohr von 12 mm lichter Weite und etwa 10 cm Länge hart angelötet, welches unten durch einen Schuh abgeschlossen war, der an einer durch die oberen Asbestlagen herausführenden Stange gedreht werden konnte. Das zu untersuchende Rohr wurde von oben in den Heizraum eingeführt, während der Schuh das untere Ende des zentralen Messingrohres verschloß, ein von der Reichsanstalt geeichtes Thermometer, welches $0,05^\circ \text{C}$. abzulesen gestattete, von oben eingesteckt, so daß sein Gefäß unmittelbar auf dem zu erheizenden Rohre aufstand.

War die Erhitzung lange genug (mindestens eine Stunde) konstant, so wurde der Schuh weggedreht, das Versuchsrohr fiel heraus und direkt in das darunter stehende Kalorimeter. Der Thermostat war außen durch Asbest, Holz, Luftraum, Metallhüllen und Filzumwickelungen möglichst isoliert; selbstverständlich war das zentrale Fallrohr beim Anheizen oben und unten geschlossen und wurde nur im Moment des Versuches geöffnet. Der ganze Heizofen hing durch Contregewicht äquilibrirt an einem Schnurlauf, er konnte leicht gerade vertikal über das Kalorimeter gebracht werden, so daß das Hineinfallen ohne Wärmeverlust erfolgte.

Das Eiskalorimeter war, weil bei den Versuchen große Wärmemengen zur Beobachtung gelangten, in etwas größeren

Dimensionen als sonst üblich hergestellt. Das innere Rohr von 1,7 cm lichter Weite 22 cm Höhe, das herumgeblasene weitere von 4,5 cm lichter Weite und 26 cm Höhe, so daß in dem Raume zwischen innerem und äußerem Rohr genügend Platz blieb für einen kräftigen Eismantel. Ist das Kalorimeter hergerichtet, so wird es in einen Glastrog (Akkumulatorenkasten) passender Größe eingesetzt, welcher mit destilliertem Wasser gefüllt ist, von dem ein Teil vorher zum Gefrieren gebracht war, so daß die ganzen Wände des Glastroges mit Eis von destilliertem Wasser bekleidet sind, kleingeschlagenes Eis von destilliertem Wasser ist zudem noch oben aufgetan. Der Glastrog steht wieder in einem weiteren Zinkkasten, der mit unreinem Eis gefüllt ist, welches täglich nachgefüllt wird; auch von oben ist ein mit Eis gefüllter Zinkkasten aufgesetzt, der nur die Kapillare herausläßt und nach oben eine passend große mit einem Pfropfen verschließbare Öffnung läßt, um die Versuchsrohre einfallen zu lassen. Die Veränderungen des Eismantels wurden nach der Methode von Schuller und Wartha durch die Gewichtsmengen Quecksilbers bestimmt, welche von der Saugspitze der Kapillare eingesogen bez. ausgestoßen wurden.

Hat man sorgfältig dafür gesorgt, daß das destillierte Wasser, welches das Kalorimeter umgibt, völlig rein ist, so beobachtet man einen negativen „Gang“ des Kalorimeters, d. h. es tritt Schmelzung ein, weil der Gefrierpunkt des äußeren Wassers etwas höher liegt, als der des inneren, allmählich aber verwandelt sich der negative Gang in einen positiven, es tritt Gefrieren im Kalorimeter ein, weil beim täglichen Nachfüllen des unreinen umgebenden Eises kaum minutiöse Verunreinigungen des das Kalorimeter umgebenden destillierten Wassers vermieden werden können. Man kann, wie ich es früher getan, durch Veränderung der Höhenlage der Saugspitze diesen Gang wieder ausgleichen; indessen hat Boys¹⁾ ein viel besser wirksames Mittel angegeben, welches darin besteht, das eiskalorimetrische Gefäß durch einen Luftmantel zu schützen. Zu dem Zweck wird ein weiteres Glasrohr, welches sich nach oben zur Weite des Kalorimeterhalses ver-

1) C. V. Boys, *Phil. Mag.* (5) 24. p. 214—217. 1887.

jüngt, mit einem Gummischlauch über den Hals des Eiskalorimeters luftdicht übergeschoben und in den Zwischenraum Luft eingeblasen. Wenn man dieses Rohr auch unten luftdicht verschließen und den Hohlraum evakuieren würde, so hätte man das Kalorimeter nach Art der Dewarschen Flaschen durch ein Vakuum geschützt. Die großen technischen Schwierigkeiten, die Unbequemlichkeiten des Aufkochens, die dann entstehen würden, haben mich abgehalten, dies auch von anderer Seite¹⁾ geplante Verfahren auszuführen, denn der Kunstgriff von Boys ist wohl schon der wesentlichste Schritt, er setzt in folge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft alle äußeren Einflüsse auf weniger als ein Zehntel herab. Mit dem Boysschen Luftmantel gelingt es leicht, den Gang des Kalorimeters beliebig herab zu drücken. Der „Gang“ ist innerhalb eines Tages vollkommen auf zehntel Milligramm konstant. Ich habe fast nie Beobachtungen ausgeführt, wenn der Gang mehr als 10 mg Hg pro Stunde betrug. War er infolge von Verunreinigungen auf + 10 mg gestiegen, so brauchte nur das verunreinigte destillierte Wasser aus dem Glastrog entfernt und durch frisches Wasser ersetzt zu werden, um wieder einen negativen Gang etwa gleicher Größe zu erreichen, der dann wieder im Laufe von Wochen allmählich in einen positiven überging. Man hat nicht zu befürchten, daß bei diesem Ersatz des destillierten Wassers zuviel von der Eisumkleidung des Glastroges abgeschmolzen wird, denn diese verstärkt sich nur im Laufe der Zeit, da sie ja gänzlich von niedriger temperiertem unreinen Eis umgeben ist.

Das innere Rohr des Eiskalorimeters wurde bis zu halber Höhe, d. h. hoch genug, daß die hereinfallenden Versuchsrohre ganz von Flüssigkeit bedeckt waren, mit Paraffinöl gefüllt. Ich wählte diese Flüssigkeit, weil sie bei der Temperatur 0° ziemlich zähe ist und nicht wie Wasser oder Anilin, welches auch eine Zeitlang Verwendung fand, beim Hineinfallen der Rohre infolge ihrer Leichtflüssigkeit herausspritzt, wodurch Störungen entstehen. Ferner liegt der Siedepunkt sehr hoch, so daß, auch wenn die Versuchsrohre mit 240° C. einfallen, nicht lokale Erhitzungen und partielle Verdampfung der Spül-

1) Von Hrn. E. Dorn nach brieflicher Mitteilung geplant.

flüssigkeit eintreten kann. Allerdings hat diese Flüssigkeit wiederum den Nachteil, daß infolge ihrer Zähigkeit die Wärmemitteilung an den Eismantel nicht durch Konvektion, sondern faßt allein durch Leitung vermittelt wird und daher eine längere Zeit (40 Min.) beansprucht, als bei Anwendung leicht flüssiger Substanzen. In das innere Kalorimeterrohr wurde ferner noch eine dünnwandige Metallhülse von etwa 5 cm Höhe und 1,5 cm Weite bis zum Boden eingeschoben, welches den Stoß der hineinfallenden Rohre auffing und ein Zertrümmern des Kalorimeters verhinderte. Die Hülse konnte an zwei Seidenfäden emporgezogen werden und gestattete damit ein leichtes Herausnehmen der Versuchsrohre.

4. Die Ausführung der Versuche ist hiernach klar; nachdem durch die Gewichts- bez. -abnahme der an die Saugspitze angesetzten Quecksilbergefaße der Gang des Kalorimeters bestimmt und inzwischen das Versuchsrohr im Thermostaten auf konstante Temperatur erhitzt ist, wird ein vorher gewogenes Quecksilbergefaß an die Saugspitze angesetzt, die durch einen Pfropfen verschlossene Öffnung des oberen Eiskastens und ebenso das sonst durch Pfropfen verschlossene Eiskalorimeter geöffnet, der Thermostat an seinem Schnurlauf heruntergezogen, das Versuchsrohr einfallen gelassen und gleich darauf alles wieder geschlossen. Man überzeugt sich leicht, daß in der kurzen Zeit von etwa 10 Sek., welche die Manipulationen in Anspruch nehmen, eine Störung im Gang des Kalorimeters durch Wärmezuleitung von außen nicht eintritt. Nach 40 Min. ist der Wärmeausgleich im Kalorimeter vollendet, das Quecksilbergefaß wird von der Saugspitze abgenommen und durch ein anderes ersetzt. Das Versuchsrohr wird aus dem Kalorimeter herausgenommen und nach einiger Zeit ist letzteres zu einem neuen Versuch mit einem neuen inzwischen erhitzten Rohre bereit. Die von der Saugspitze eingesogene Quecksilbermenge wird auf 0,1 mg genau ermittelt, die ihr entsprechende Wärmemenge erhält man durch die durch Bunsen und Schuller und Wartha ermittelte Angabe, daß durch eine mittlere Kalorie 15,44 mg Hg eingesogen werden.

Die Genauigkeit der Versuche könnte, wenn nur der kalorimetrische Fehler in Betracht käme, beliebig gesteigert

werden; indessen kommt als viel größerer Fehler der thermometrische in Betracht. Die Temperaturen im Heizofen wurden mit feinen in $\frac{1}{2}^{\circ}$ getheilten und von der Reichsanstalt geeichten Quecksilberthermometern von C. Richter in Berlin ermittelt. Trotz aller isolierenden Umhüllungen konnte es nicht erreicht werden, daß die Temperatur im Heizofen sich nicht im Laufe einer Stunde um einige Zehntelgrade änderte. Man kann daher wohl kaum garantieren, daß die abgelesene Temperatur mit derjenigen des Versuchsrohres auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. identisch ist. Bei hohen Temperaturen kommt ferner noch die durch Fadenkorrektion verursachte Unsicherheit hinzu. Bei einer Erhitzung auf 20° C. würde dieser Temperaturfehler 0,5 Proz. ausmachen für die gesamte Wärmemenge; für die im Rohre eingeschlossene Substanz aber, die nur etwa den vierten Teil der gesamten Wärme beansprucht, ist der Fehler dann gleich der Vierfachen.

Daher ist es nicht möglich die kalorimetrische Sicherheit ganz auszunutzen, solange man nicht, wie ich es für weitere geplante Untersuchungen in Aussicht genommen habe, die Beobachtung mit Quecksilberthermometern durch elektrische Temperaturbestimmung ersetzt. Daß im Momente des Hereinfallens kein merklicher Wärmeverlust eintrat, zeigten Versuche bei denen die Erhitzung mit Dampf siedender Flüssigkeiten geschah. Die Dampfbäder sind viel konstanter; wurde ein Versuch mit Dampfbädern zum zweiten Male wiederholt, so konnte man schon vorher die beim ersten Versuch beobachtete Gewichtsabnahme des Quecksilbergefaßes in Abzug bringen, das entsprechende Gewicht auf die Wage auflegen und sicher sein, daß auf Bruchteile eines Milligramms das Gewicht stimmte.

Leider können Dampfthermostaten nicht so bequem auf jede beliebige gewünschte Temperatur eingestellt werden, wie elektrische Heizöfen. Da zudem für die zunächst untersuchten Substanzen mehr das Qualitative von Interesse war, als die äußerste quantitative Exaktheit, so glaubte ich mich mit der erreichten Genauigkeit, die für die wichtigsten Beobachtungen sicherlich nicht einen Fehler von mehr als 1 Proz. zuläßt, begnügen zu können.

5. *Spezifische Wärme des Glases.* Von jedem Glasrohr, aus denen mit Substanz gefüllte Versuchsrohre hergestellt wurden,

wurde ein an der Luftpumpe evakuiertes Rohrstück benutzt und damit die spezifische Wärme dieses Glasrohres bestimmt. Es zeigte sich aber, daß die mit Rohren verschiedenen Querschnittes und ganz verschiedenen Gewichten 9 g—1,3 g erlangten Zahlen völlig identisch waren, so daß man zu dem Schlusse berechtigt ist, daß nicht die individuelle spezifische Wärme der benutzten Glasrohre, sondern die der Glassorte beobachtet ist. Da diese Versuche nur sekundäres Interesse beanspruchen, gebe ich nur die Mittelzahlen an aus je zwei bis drei Versuchen für die Quecksilbermenge g_m , welche pro Gramm Glas und pro ° C. Temperaturerhöhung bis zur angegebenen Erhitzungstemperatur t eingesogen wird.

Tabelle I.

t	g_m in mg Hg	t	g_m in mg Hg
7,0	2,743	125,5	3,058
14,72	2,765	151,2	3,0995
21,9	2,783	170,9	3,1365
32,0	2,808	188,2	3,162
39,05	2,8225	205,7	3,204
56,25	2,874	231,1	3,2245
75,1	2,9215		
98,55	2,975		

Die mittlere pro Gramm und ° C. vom Glas eingesogene Quecksilbermenge und also auch die mittlere spezifische Wärme des Glases, die man durch Division der angegebenen Zahlen mit 15,44 erhalten würde, ist also durchaus nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Temperatur zu. Trägt man die für g_m beobachteten Zahlen in ein Koordinatennetz ein, so zeigt sich, daß bis 100° die Zunahme fast völlig geradlinig ist und dargestellt werden kann durch

$$g_m = 2,726 + 0,0026 \cdot t,$$

also die mittlere spezifische Wärme durch

$$s_m = 0,1766 + 0,0001684 \cdot t$$

dargestellt werden kann. Über 100° ist die Zunahme von g_m geringer, eine Kurvendarstellung gestattet für jede Temperatur

das für die weiteren Versuche in Betracht kommende g_m jederzeit abzulesen, ohne daß man nötig hat noch eine empirische Formel zu berechnen.

Die Einzelversuche, aus denen die Zahlenwerte der Tab. I sich ergaben, wichen selten um mehr als 0,5 Proz. voneinander ab, so daß man den Mittelwerten eine Sicherheit von 0,2—0,3 Proz. zuschreiben kann.

Daß die spezifische Wärme des Glases zunimmt, mit wachsender Temperatur verlangsamt, ist wohl dem Gehalt an Silicium zuzuschreiben, für welches dieselbe Erscheinung beobachtet ist.¹⁾

6. *Die mittlere innere spezifische Wärme der Kohlensäure.* In der folgenden Tab. II sind sämtliche Versuche aufgeführt, welche zur Bestimmung der mittleren inneren spezifischen Wärme der CO_2 angestellt sind. Am Kopf der Tabelle sind die Konstanten der drei benutzten Rohre, G = Glasgewicht, V = Hohlvolumen, M Gewicht der CO_2 und t_1 die Temperatur, bei welcher die Masse M Substanz das gebotene Volumen in flüssiger Phase gerade ausfüllt, also die Grenztemperatur, bis zu welcher Gleichung (6) des Abschnittes 2 gültig ist.

Dann folgt die Übersicht der Beobachtungen; enthaltend neben der Nummer des Rohres die Erhitzungstemperatur t , die beobachtete eingesogene Quecksilbermenge Hg in Milligramm nebst der Gangkorrektur, darauf folgt unter Hg_{Glas} die Quecksilbermenge, welche nach den Beobachtungen der spezifischen Wärme des Glases von den Glaswandungen der Versuchsrohre herrührt; zieht man diese von der korrigierten beobachteten Quecksilbermenge ab, so bleibt unter Hg_{CO_2} die Menge übrig, welche der CO_2 zu danken ist, sie ist in der folgenden Spalte in Kalorien umgerechnet. $[m\rho]_0^t$ ist dann die in Gleichung (6) Abschnitt 2 auftretende Differenz der Dampfwärmen berechnet nach Amagats Zahlen²⁾, dann folgt c_m , die mittlere innere spezifische Wärme der CO_2 zwischen der Erhitzungstemperatur und 0° .

1) Vgl. A. Winkelmann, Encyklopädie (II) 2. p. 344. 1896.

2) E. H. Amagat, Journ. phys. chim. (6) 29. p. 68—136. 1893; Physik. Revue 1. p. 22—28. 1892.

Tabelle II.

Nr.	G in g	V in cm ³	M in g	t
I	11,6628	1,711	1,3246	19,2°
II	9,6505	1,895	0,9382	27,0
III	8,9623	1,224	0,5832	31,33

Robr	t	Hg in mg	Korr.	Hg _{Glas}	Hg _{CO₂}	CO ₂ in cal.	[m φ] ₀ in cal.	c _{im}
I	7,5°	316,5	+1,8	240,3	78,0	5,052	-0,159	0,5245
I	6,8	289,3	+2,5	217,7	74,1	4,800	-0,182	0,5475
II	7,0	241,8	+1,8	189,7	53,9	3,492	+0,073	0,5206
II	7,3	246,8	+2,5	193,4	55,9	3,619	+0,070	0,5183
Mittel:								0,5277
I	14,25	616,9	+3,0	459,4	160,5	10,39	-0,66	0,5853
I	14,15	614,9	+4,5	456,1	163,3	10,58	-0,65	0,5990
II	14,00	488,0	+3,0	373,2	117,8	7,632	-0,109	0,5894
II	14,6	506,6	+4,5	389,5	121,6	7,876	-0,133	0,5845
Mittel:								0,5893
II	21,75	773,3	+3,7	584,0	193,0	12,50	-0,768	0,6503
II	22,25	787,7	+3,7	597,6	193,8	12,55	-0,838	0,6418
III	21,65	670,5	+4,0	540,4	134,1	8,686	+0,638	0,6374
III	23,00	715,0	+3,6	574,2	144,4	9,354	+0,591	0,6533
Mittel:								0,6456
III	26,6	832,7	+5,7	666,3	172,1	11,15	+0,42	0,6919
III	26,6	834,0	+5,1	666,3	172,8	11,19	+0,42	0,6940
Mittel:								0,6930
III	30,2	959,6	-0,4	759,2	200,0	12,95	-0,6	0,7683
III	30,5	968,7	-0,4	766,8	201,5	13,05	-0,7	0,7758
III	30,9	974,8	-0,4	777,2	197,2	12,78	-1,38	0,7857
III	31,15	986,6	-2,4	783,7	200,5	12,98	-2,06	0,8278
III	31,23	987,3	-2,4	785,7	199,2	12,90	-2,46	0,8440

Die in der Tabelle aufgezeichneten Versuche zeigen folgendes: Bei den Temperaturen, welche der kritischen nicht sehr nahe liegen, sind die Versuche mit zwei verschiedenen Röhren verschiedener Füllung und verschiedenen Volumens ausgeführt.

Da trotzdem bei gleichen Temperaturen sich gleiche Werte für c_{im} ergeben, so folgt, daß weder in der Bestimmung der vom Glaskörper getragenen Wärme, noch in Massen und Volumenbestimmung, noch auch in der Berechnung der Dampfwärme merkliche Fehler vorgekommen sein können.

Das Ergebnis in Bezug auf c_{im} ist ein sehr auffallendes, denn wir begegnen hier einer spezifischen Wärme, welche in kleinem Temperaturintervall enormen Änderungen unterliegt. c_{im} ist gleich 0,528 im Temperaturintervall $7^{\circ}-0^{\circ}$; schon 0,590 zwischen 14 und 0° , wächst auf 0,693 zwischen 26 und 0° und bei noch größerer Annäherung an die kritische Temperatur $t_k = 31,35$ nach Amagat erfolgt eine so schnelle Änderung, daß es nicht mehr möglich ist, aus Beobachtungen bei ganz nahe benachbarten Temperaturen das Mittel zu nehmen, sondern jeder einzelne Versuch andere, mit der Temperatur wachsende, Werte ergibt.

Wenn schon die „mittlere“ spezifische Wärme ein so ausgesprochenes Anwachsen mit der Annäherung an die kritische Temperatur zeigt, so muß die spezifische Wärme selbst in noch viel höherem Maße zunehmen.

Daß diese Erscheinung aber auch eintreten muß, lehrt eine kurze theoretische Überlegung. Denn es ist ja

$$c_i = dU_i = c_v - p_s \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta}$$

und nach bekannten Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie

$$c_v = c_p + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p_s}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta},$$

also

$$c_i = c_p + \left(\vartheta \cdot \left(\frac{\partial p_s}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} - p_s \right) \frac{dv_1}{d\vartheta}.$$

Wenn nun auch, wie es die Anschauungen der kinetischen Gastheorie verlangen, c_p wirklich konstant sein sollte, so wächst doch mit Annäherung an den kritischen Zustand sowohl $(\vartheta \cdot \partial p_s / \partial \vartheta - p_s)$, wie auch $dv_1 / d\vartheta$, die Flüssigkeitsausdehnung; ja bei ϑ_k wird letzterer Differentialquotient unendlich. Daher muß die Wärme, welche auf die innere Arbeit bei der Ausdehnung der Flüssigkeit verwendet wird, oder die

Arbeit gegen den van der Waalschen Kohäsionsdruck immer größer werden und darin liegt der Grund, warum c_{im} , wie es die Beobachtungen zeigen, so stark anwächst.

7. *Berechnung der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen.* Ist wie durch die vorstehenden Beobachtungen c_i bestimmt, so kann sofort auch h_i , die innere spezifische Wärme des gesättigten Dampfes, mit Hülfe der inneren Verdampfungswärme q durch die Gleichung:

$$(7) \quad c_i - h_i = - \frac{dq}{d\vartheta}$$

berechnet werden. Diese Gleichung ist, wie man sich leicht überzeugt, dieselbe, wie die bekannte Clausiussche Gleichung, in welcher die totale Verdampfungswärme r auftritt:

$$(7a) \quad c_s - h_s = \frac{r}{\vartheta} - \frac{dr}{d\vartheta}.$$

Ist h_i aus den nach Amagats Beobachtungen berechenbaren Werten von $dq/d\vartheta$ und den Beobachtungen für c_i berechnet, so folgen unter Addition der äußeren Arbeiten die Werte für c_s und h_s durch:

$$c_s = c_i + p_s \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta}, \quad h_s = h_i + p_s \cdot \frac{dv_2}{d\vartheta},$$

wozu wiederum aus Amagats Beobachtungen die Sättigungsdrücke p_s und die Volumenänderungen der Flüssigkeit bez. des Dampfes unter dem Sättigungsdruck zu entnehmen sind. Unter Anwendung von

$$(8) \quad c_s = c_v + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} \cdot \frac{dv_1}{d\vartheta}, \quad h_s = h_v + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} \cdot \frac{dv_2}{d\vartheta}$$

ist dann c_s und h_s berechenbar. Die Berechnung ist in den folgenden Tab. III a und III b pro Gramm Substanz zusammengestellt. Zur Umrechnung von Arbeitsgrößen in kalorisches Maß dient die Festsetzung, daß die benutzte mittlere Kalorie 430,50 Grammometer Arbeit äquivalent ist. Die Werte von c_i sind mit Hülfe einer möglichst exakten Kurvenzeichnung den Beobachtungen entsprechend gewonnen. Ebenso sind bei der Bildung von

$$\frac{dq}{d\vartheta}, \quad \frac{\partial v_1}{\partial \vartheta}, \quad \frac{dv_2}{d\vartheta}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v_1}$$

graphische Darstellungen benutzt.

Tabelle IIIa.

t	p in Atm.	$\frac{dp}{d\vartheta}$ in Atm.	v_2 in cm ³	v_1 in cm ³	q in cal.	$-\frac{dq}{d\vartheta}$ °C.	c_1 cal. °C.	h_1 cal. °C.
0	34,3	0,9	10,41	1,094	47,27	0,540	0,495	-0,045
5	39,0	1,0	8,772	1,126	43,7	0,660	0,552	-0,108
10	44,2	1,10	7,518	1,168	40,7	0,792	0,613	-0,170
15	50,0	1,20	6,329	1,229	36,32	0,963	0,691	-0,272
20	56,3	1,30	5,262	1,306	31,0	1,233	0,806	-0,427
25	63,3	1,45	4,167	1,422	24,30	1,558	0,948	-0,610
27	66,2	1,55	3,759	1,490	21,20	1,968	1,105	-0,863
28	67,7	1,58	3,547	1,532	19,77	2,353	1,205	-1,15
29	69,2	1,62	3,301	1,587	17,35	3,087	1,48	-1,6
30	70,7	1,65	2,994	1,672	13,76	4,95	1,85	-3,1
31	72,3	1,68	2,551	1,866	7,36	7,69	3,15	-4,5
31,85	72,9	1,71	2,155	2,155	0	∞	?	?

Das Ergebnis der Berechnung befriedigt nur wenig. Das liegt nicht etwa an unsicherer Bestimmung der Werte für c_1 , sondern vielmehr daran, daß aus den Druck- und Volumenbeobachtungen nicht mit genügender Sicherheit die in Betracht kommenden Differentialquotienten gebildet werden können. Vollends wird das zur Unmöglichkeit da, wo starke Änderungen der Drucke und Volumina eintreten, wie in der Nähe des kritischen Zustandes. Während die innere spezifische Wärme c_1 der Flüssigkeit positiv ist und energisch wächst, ist diejenige des Dampfes negativ und nimmt negativ ebenfalls stark zu. Das Hinzufügen der äußeren Arbeiten in III b liefert bei niederen Temperaturen kaum veränderte Werte für c_1 , nur in der Nähe des kritischen Punktes kommt die äußere Arbeit in Betracht. Für den Dampfzustand ist die äußere Arbeit stets negativ und größer als für den flüssigen Zustand bei gleicher Temperatur; daher wird h_1 noch größer negativ als h_1 .

Kohlensäure ist hiernach, wie es es auch schon E. Mathias¹⁾ berechnet hat, eine Substanz, deren gesättigter Dampf, ebenso wie Wasser, eine negative spezifische Wärme unter Sättigungsdruck hat.

Die Berechnung von c_1 und h_1 liefert dagegen ein ganz anderes Bild; denn beide Größen sind innerhalb der Tempe-

1) E. Mathias, Journ. de phys. et chim. (6) 21. p. 69—144. 1890.

Tabelle IIIb.

t	c_l cal. °C.	$\frac{1}{J} p \cdot \frac{d v_1}{d \vartheta}$ cal. °C.	c_v cal. °C.	v_1 in cm ³	$\frac{1}{J} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) \frac{d v_1}{d \vartheta}$	c_v cal. °C.
0°	0,495	0,004	0,499	1,094	+0,255 cal. °C.	0,246
5	0,552	0,065	0,559	1,126	0,009	0,233
10	0,613	0,326	0,624	1,168	0,385	0,238
15	0,691	0,0162	0,707	1,229	0,466	0,241
20	0,806	0,0243	0,830	1,306	0,519	0,311
25	0,948	0,042	0,992	1,422	0,699	0,291
27	1,105	0,063	1,168	1,490	0,938	0,291
28	1,205	0,079	1,284	1,532	1,104	0,180
29	1,480	0,117	1,597	1,587	1,508	0,089
30	1,85	0,238	2,088	1,672	2,957	-0,869
31	3,15	1,040	4,19	1,866	9,540	-5,35
31,35°	?	?	?	2,155	?	?
	h_l	$\frac{1}{J} p \cdot \frac{d v_2}{d \vartheta}$	h_v	v_2	$\frac{1}{J} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) \frac{d v_2}{d \vartheta}$	h_v
31,35°	?	?	—	2,155	?	?
31	-4,5	-1,735	-6,285	2,551	-9,92	+2,68
30	-3,10	-0,636	-3,736	2,994	-3,05	-0,68
29	-1,60	-0,458	-2,058	3,301	-2,00	-0,058
28	-1,15	-0,372	-1,522	3,547	-1,505	-0,018
27	-0,863	-0,334	-1,197	3,759	-1,285	+0,088
25	-0,610	-0,319	-0,929	4,167	-1,111	+0,182
20	-0,427	-0,304	-0,731	5,262	-0,934	+0,203
15	-0,272	-0,289	-0,561	6,329	-0,766	+0,205
10	-0,179	-0,266	-0,445	7,518	-0,631	+0,186
5	-0,108	-0,258	-0,366	8,772	-0,552	+0,186
0	-0,045	-0,247	-0,292	10,42	-0,453	+0,161

taturen 0 und 25°, wo noch die Berechnung einige Sicherheit beanspruchen kann, stets positiv. Oberhalb 25° wird die Berechnung gänzlich unzuverlässig wegen der Unmöglichkeit, in der Nähe des kritischen Zustandes die Differentialquotienten sicher zu bilden.

Daher kann man nur soviel schließen: die spezifische Wärme c_v der flüssigen CO₂ liegt zwischen 0 und 25°, zwischen 0,23 und 0,3 cal./°C., die die Dampfes h_v liegt bei gleichen Temperaturen zwischen 0,15 und 0,2 cal./°C. Letztere ist

also, wie es scheint, stets etwas kleiner als die der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur.

Von der zur Temperatursteigerung unter Sättigungsdruck nötigen Energie c_i der flüssigen Kohlensäure wird also nur der kleinste Teil c_v zur Steigerung der „Warmheit“ der Substanz aufgewendet, der größere Teil $c_i - c_v$ wird latent aufgewendet zu innerer Arbeit gegen den Waalsschen Cohäsionsdruck. Beim gesättigten Dampf hingegen leisten die Waalsschen Kräfte Arbeit, indem sie ein geringeres Volumen des Dampfes bei höherer Temperatur hervorbringen und diese Kohäsionsarbeit ist mehr als zur Erhöhung der „Warmheit“ des Dampfes benötigt wird.

8. *Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen.* Da die Berechnung von c_v und h_v nicht genügend sicher ist, habe ich diese Größen direkt zu bestimmen gesucht. Hierzu wurden acht Rohre mit verschiedenen Füllungen hergestellt, diese zu höheren Temperaturen t als die Grenztemperaturen t_g , bei denen sie von Substanz in einer Phase ganz erfüllt wurden, erhitzt und die von der Substanz benötigte Wärme Q_i feststellt. Zieht man von ihr ab die Wärme $Q_{i,1}$, welche die Substanz bei Erhitzung zur Grenztemperatur t_g gebraucht hat, so bleibt als Rest die Wärme, welche zur Erhitzung die Substanz bei konstantem Volumen zwischen t und t_g gebraucht. Es ist offenbar, daß dieses Verfahren gefahrvoll ist und nicht sehr genaue Beobachtungen liefern kann. Gefahrvoll ist es, weil, wenn man ein Rohr so mit Substanz gefüllt hat, daß sie z. B. bei $+10^\circ$ das Volumen als Flüssigkeit ganz erfüllt, bei Überhitzungen die großen Flüssigkeitsdrucke Explosionen herbeiführen. Glücklicherweise liefen die Explosionen, welche mir hierbei begegneten, immerhin noch glücklich ab. Nur einige Thermometer wurden zertrümmert. Ungenau ist das Verfahren, weil ja jedenfalls c_v bez. h_v klein ist, dazu auch die eingefüllten Massen nur kleine sein können und daher $Q_i - Q_{i,1}$ nur einen sehr kleinen Bruchteil der gesamten Wärme Q_i ausmacht, die ja auch wiederum erst durch Abzug des sehr viel größeren Glasballastes gewonnen sind. Es ist offenbar, daß man im Durchschnitt kaum 10 Proz. Genauigkeit erwarten kann.

Ich gebe in der folgenden Tab. IV die Resultate von

mehr als 50 Einzelversuchen in der Weise, daß die erste Spalte die Grenztemperatur enthält, bei welcher die eingefüllte Substanz in einer Phase (β = flüssig, d = dampfförmig) das Volumen erfüllte. v_1 bez. v_2 , das dieser Temperatur entsprechende Sättigungsvolumen der Masseneinheit, $t - t_s$ die Überhitzungen, c_v bez. h_v die erhaltenen spezifischen Wärmen der überhitzten Flüssigkeit bez. des überhitzten Dampfes.

Tabelle IV.

t_s	v_1 in cm^3	$(t - t_s)$	c_v	Mittel
3,5° (β)	1,115	19,3 - 3,2	0,248	0,240
9,2 (β)	1,124	28,25 - 9,2	0,248	
		40,2 - 9,2	0,231	
23,0 (β)	1,368	40,2 - 23,0	0,260	0,26
30,9 (β)	1,892	41,6 - 30,9	0,303	0,28
		50,1 - 30,9	0,259	
31,3 (β)	2,099	39,34 - 31,3	0,315	0,31
	v_2		h_v	
31,2° (d)	2,407	40,7 - 31,2	0,371	0,335
		50,3 - 31,2	0,298	
30,0 (d)	2,977	40,5 - 32	0,281	0,28
		50 - 32	0,276	
21,2 (d)	4,975	40 - 25	0,256	0,235
		60 - 25	0,216	

Trotz aller Unsicherheiten ist folgendes Resultat aus diesen Beobachtungen zu ziehen: Die spezifische Wärme der CO_2 ist bei kleinem Volumen ($v_1 = 1,1 - 1,125$) $c_v = 0,24$, in Übereinstimmung mit der Berechnung der Tabelle IIIb, sie wächst dann mit zunehmendem Volumen, erreicht mit etwa $c_v = 0,34$ einen maximalen Wert in der Nähe des kritischen Volumens und nimmt dann mit weiter wachsendem Volumen ab. Die Beobachtungen sind zwischen verschiedenen Überhitzungstemperaturen ausgeführt und die Überhitzungen zu höheren Temperaturen geben stets etwas kleinere Werte, als die zu niederen. Ich wage aber wegen der Versuchsunsicherheiten nicht eine Temperaturabhängigkeit des c_v zu behaupten.

Zu noch größeren Verdünnungen überzugehen gestattet die hier eingeschlagene Methode nicht. Hier reihen sich die

Versuche von J. Joly¹⁾ mit dem Dampfkalorimeter an, welcher für die größte von ihm beobachtete Dichte 0,1444, also $v_2 = 6,93$, $h_v = 0,203$ fand, und bei weiter bis $v_2 = 26,5$ wachsendem Volumen h_v allmählich bis auf 0,1714 abnehmend fand.

Für die ideale gasförmige CO_2 würde man nach der kinetischen Gastheorie aus

$$c_v = \frac{3}{2} R(1 + \gamma) k = \frac{c_p}{\sigma_p} = 1 + \frac{2}{3(1 + \gamma)},$$

mit dem Mittelwert $k = 1,30$ nach den Beobachtungen von Wüllner, Lummer und Pringsheim

$$c_v = 0,149$$

berechnen. Diesem Endwerte müßte sich also h_v bei sehr geringer Dichte nähern.

9. *Die innere mittlere spezifische Wärme des Isopentans C_5H_{12} und Berechnung der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen.* Das Isopentan C_5H_{12} ist insofern geeigneter für die hier untersuchte Frage, weil die kritische Temperatur $t_k = 187,8^\circ \text{C}$. hoch liegt, daher der Verlauf der spezifischen Wärmen durch ein großes Temperaturintervall hindurch verfolgt werden kann und alle zur theoretischen Berechnung nötigen Daten von S. Young²⁾ mit seltener Vollständigkeit und bewundernswürdiger Genauigkeit gesammelt sind. Dieser Stoff ist der letzte in der Reihe von Arbeiten von S. Young, die sich über 15 Jahre erstrecken. Alle Verfeinerungen, die das langjährige Studium der Druck- und Volumenbeobachtungen brachten, sind hier angewendet, daher die Daten selten exakt.

Ich gebe in der folgenden Tabelle meine Beobachtungen über die mittlere innere spezifische Wärme $c_{v,m}$; aber hier nicht mehr alle einzelnen Daten, sondern gleich die erhaltenen Mittelwerte. Die Beobachtungen sind genau wie die entsprechenden der CO_2 ausgeführt, auch hier sind stets mehrere Rohre mit verschiedenen Füllungen verwendet. Es ergab sich:

1) J. Joly, Proc. Roy. Soc. London 55. p. 390—394. 1894; Phil. Trans. 185. p. 949—981. 1894; Beiblätter 19. p. 156. 1895.

2) S. Young, Zeitschr. f. physik. Chemie 29. p. 193—242. 1899.

Tabelle V.

t	c_{im}	t	c_{im}
24,2° C.	0,5254 $\frac{\text{cal.}}{^\circ\text{C.}}$	171,4° C.	0,6463 $\frac{\text{cal.}}{^\circ\text{C.}}$
50,9	0,5306	185,75	0,6505
75,1	0,5615	186,3	0,6950
99,65	0,5717	186,75	0,6640
125,4	0,6084	187,1	0,6989
150,5	0,6120	187,65	0,6862

Auch hier zeigt sich, genau wie bei CO_2 , ein entschiedenes Wachstum der mittleren inneren spezifischen Wärme, welches in der Nähe des kritischen Punktes so stark wird, daß hier aus Beobachtungen bei nahe benachbarten Temperaturen nicht mehr das Mittel genommen werden kann, sondern jeder Einzelversuch angegeben ist.

Eine gute Kurvendarstellung und Berechnung liefern die in der folgenden Tabelle VIa angegebenen Einzelwerte für c_p . Genau wie es in der entsprechenden Tabelle IIIa für CO_2 geschah, sind hier die Daten für Sättigungsdruck und Volumina nach S. Young angegeben, damit ρ die innere Verdampfungswärme und damit h_i die innere spezifische Wärme des gesättigten Dampfes berechnet. Ebenfalls wie in der analogen Tabelle IIIb enthält hier die Tabelle VIb die nötigen Daten, welche zur Berechnung von c_p und h_i und danach zu c_p und h_i führen.

Die für Isopentan ausgeführte Berechnung läßt in den Grundzügen dasselbe Verhalten dieses Stoffes erkennen wie CO_2 , obgleich im einzelnen wesentliche Differenzen auftreten.

Die innere spezifische Wärme der Flüssigkeit c_l wächst mit steigender Temperatur, und um so stärker, je näher man der kritischen Temperatur kommt, diejenige h_i des Dampfes ist nur ganz in der Nähe des kritischen Punktes negativ, schon von $t = 175$ an bis zu 0° hin aber positiv, während für CO_2 im ganzen beobachteten Temperaturintervall h_i negativ war. Das Hinzufügen der äußeren Arbeit bringt für die spezifische Wärme c_p bei niederen Temperaturen überhaupt keine in Betracht kommende Änderung hervor; auch in der Nähe des kritischen Punktes ist die äußere Arbeit wegen der geringeren

Tabelle VIa.

t	p in mm Hg	$\frac{dp}{d\theta}$ in mm Hg	v_g in cm ³	v_l in cm ³	ρ in cal.	$-\frac{d\rho}{d\theta} \text{ cal.}$ °C.	α cal. °C.	M cal. °C.
0	257,7	11,83	900?	1,5644	79,40	0,208	0,506	+0,298
20	572,6	21,25	424	1,614	75,18	0,215	0,528	0,318
40	1191	35,9	224	1,670	70,78	0,224	0,556	0,332
60	2036	56,0	128	1,7385	66,23	0,232	0,587	0,355
80	3401	82,2	78	1,805	61,52	0,245	0,620	0,375
100	5355	115,0	49,5	1,895	56,44	0,262	0,662	0,400
110	6586	134,0	39,8	1,945	53,73	0,281	0,685	0,404
120	8040	155,5	32,3	2,004	50,73	0,317	0,707	0,390
130	9707	179,0	26,1	2,072	47,38	0,350	0,724	0,374
140	11620	205,0	21,1	2,154	43,72	0,373	0,753	0,380
150	13804	233,2	17,15	2,2495	39,93	0,420	0,793	0,373
160	16285	264,6	13,71	2,378	35,14	0,485	0,856	0,371
170	19094	299,0	10,73	2,555	29,36	0,660	0,950	0,390
175	20810	317	9,34	2,682	25,40	0,840	1,010	0,170
180	22282	335,5	7,95	2,859	20,86	1,10	1,170	+0,07
183	23288	347,5	7,04	3,020	17,16	1,50	1,255	-0,25
186	24350	360,4	6,96	3,303	11,87	2,2	1,350	-0,85
187	24713	365,5	5,45	3,500	8,85	4,0	1,800	-2,20
187,8	25005	370,0	4,266	4,266	0	∞	?	?

Tabelle Vib.

t	c_v cal. ° C.	$\frac{1}{J} p_v \frac{d r_v}{d \vartheta}$ cal. ° C.	c_v cal. ° C.	r_v in cm ³	$\frac{1}{J} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} \frac{d r_v}{d \vartheta}$	c_v cal. ° C.
0	0,506	0,04195	0,506	1,564	0,124 cal. ° C.	0,382
20	0,528	0,048	0,528	1,614	0,127	0,401
40	0,556	0,04107	0,556	1,670	0,136	0,420
60	0,587	0,04174	0,587	1,733	0,145	0,442
80	0,620	0,0435	0,620	1,805	0,151	0,469
100	0,662	0,04804	0,663	1,895	0,154	0,509
110	0,685	0,04113	0,686	1,945	0,165	0,520
120	0,707	165	0,709	2,004	0,186	0,523
130	0,724	236	0,726	2,072	0,208	0,518
140	0,758	325	0,756	2,154	0,214	0,543
150	0,793	488	0,798	2,250	0,229	0,569
160	0,856	782	0,864	2,378	0,265	0,599
170	0,950	0,0145	0,964	2,555	0,353	0,612
175	1,010	200	1,030	2,682	0,400	0,630
180	1,170	316	1,202	2,859	0,508	0,693
183	1,255	471	1,302	3,020	0,645	0,657
186	1,35	923	1,442	3,303	1,026	0,418
187	1,8	0,1951	1,995	3,500	1,943	0,052
187,8	?	?	?	4,266	?	—
	h_v	$\frac{1}{J} p_v \frac{d r_v}{d \vartheta}$	h_v	r_v	$\frac{1}{J} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_{v_1} \frac{d r_v}{d \vartheta}$	h_v
187,8	?	?	—	4,266	?	—
181	-2,2	-0,468	-2,668	5,45	-2,546	-0,122
186	-0,85	-0,307	-1,157	5,96	-1,507	+0,350
183	-0,25	-0,245	-0,490	7,04	-1,008	0,518
180	+0,07	-0,204	-0,134	7,95	-0,747	0,613
175	+0,170	-0,183	-0,013	9,34	-0,570	0,557
170	0,290	-0,174	+0,116	10,73	-0,484	0,600
160	0,371	-0,165	+0,206	13,71	-0,391	0,597
150	0,373	-0,161	+0,212	17,15	-0,334	0,546
140	0,380	-0,165	+0,215	21,10	-0,304	0,519
130	0,374	-0,172	+0,202	26,10	-0,292	0,494
120	0,390	-0,175	+0,215	32,3	-0,283	0,498
110	0,404	-0,179	+0,225	39,8	-0,265	0,490
100	0,400	-0,203	+0,197	49,5	-0,276	0,473
80	0,375	-0,211	+0,165	78	-0,287	0,432
60	0,355	-0,298	+0,117	128	-0,296	0,413
40	0,332	-0,264	+0,068	224	+0,315	0,382
20	0,313	-0,307	+0,005	424	-0,334	0,339
0	0,298	-0,326	-0,027	900	-0,338	0,311

Drucke, welche C_6H_{12} ausübt, wesentlich kleiner, als bei CO_2 . Die spezifische Wärme h_v des gesättigten Dampfes ist daher nur ganz in der Nähe des kritischen Punktes negativ, sonst immer positiv, ganz im Gegensatz zu CO_2 und Wasser. Die für c_v bez. h_v erhaltenen Zahlen sind bis auf eine Ausnahme, die durch die unsichere Bildung der Differentialquotienten in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes bedingt ist, durchgängig positiv. Sie zeigen, daß c_v von niederen Temperaturen und großen Dichten anfangend bis $t = 180^\circ$, also bis nahe an den kritischen Zustand heran deutlich wächst, und daß h_v dann mit sinkender Temperatur und wachsender Dichte wieder abnimmt, so daß hier dasselbe Verhalten wie bei CO_2 wieder hervortritt, daß c_v bez. h_v in der Nähe des kritischen Zustandes ein Maximum hat. Auffallend ist, daß bei gleichen Temperaturen entsprechenden Sättigungsdichten nahezu $c_v = h_v$ ist.

Die Berechnung der Werte von c_v und h_v trägt dadurch eine gewisse Unsicherheit, daß bei ihr stets die von S. Young für jede Isopykne angegebenen Mittelwerte der Spannungskoeffizienten $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ verwendet sind.

Die Differenz $c_p - c_v$ stellt auch hier die Energie dar, welche zur Arbeitsleistung gegen die inneren Kräfte, also gegen den Waalsschen Kohäsionsdruck aufgewendet wird, sie ist hier wesentlich kleiner als bei CO_2 ; ebenso stellt $h_t - h_v$ die bei der Volumenverminderung des gesättigten Dampfes bei höherer Temperatur von den Waalsschen Kräften getane Arbeit dar; auch sie ist geringer als bei CO_2 und genügt nicht, um den Energiebedarf zur Erhöhung der Warmheit des Dampfes zu decken. Daher ist h_t im allgemeinen positiv.

10. *Direkte experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen.* Die Versuche zur kalorimetrischen Bestimmung der genannten Größe wurden ebenso wie bei CO_2 ausgeführt, sie waren hier deshalb besonders umständlich, weil bei den hohen Überhitzungen sehr große Wärmemengen schon allein durch den Glasballast dem Kalorimeter zugeführt wurden, daher der Eismantel schon nach wenigen Versuchen wieder erneuert werden mußte. Die Unsicherheit der Beobachtung durch die Differenzbildung wird hier noch durch den durch Fadenkorrektion bedingten thermometrischen Fehler verstärkt. Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Tabelle VII.

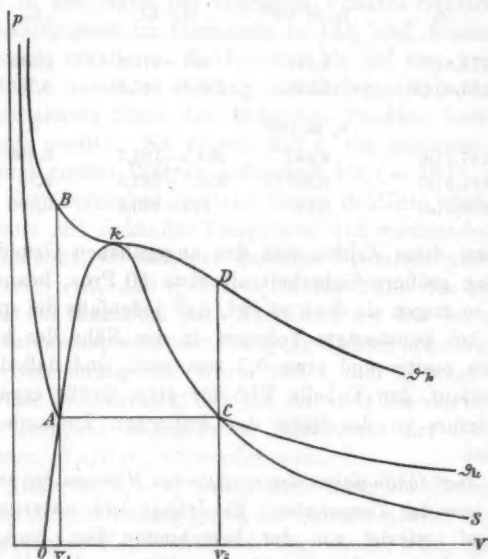
t_1	v_1 in cm^3	$(t - t_1)$	c_v
179,8 (β)	2,841	199—179,8	0,545
187,05 (β)	3,525	235,5—187,05	0,725
	v_2 in cm^3		h_v
187,7 (d)	4,642	234,5—187,7	0,690
187,3 (d)	5,207	236,5—187,3	0,75
180,6 (d)	7,73	224—180,6	0,700

Wenn diese Zahlen aus den angegebenen Gründen auch kaum eine größere Sicherheit als etwa 10 Proz. beanspruchen können, so zeigen sie doch so viel, daß jedenfalls die spezifische Wärme bei konstantem Volumen in der Nähe des kritischen Zustandes positiv und etwa 0,7 sein muß, und daß damit der Zahlenverlauf, den Tabelle VI b für diese GröÙe ergab, durch ein Maximum in der Nähe des kritischen Zustandes zu ergänzen ist.

11. *Die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen von der Temperatur.* Es drängt sich naturgemäß die Frage auf, wieviel von der berechneten bez. beobachteten totalen Änderung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen auf die partielle Änderung dieser GröÙe mit dem Volumen entfällt und wieviel auf die mit der Temperatur. Diese Frage läßt sich nicht unmittelbar aus den Versuchen beantworten. Indessen kann man sich durch eine Energieberechnung, deren Sinn und Gang am besten an dem beistehenden Diagramm übersehen wird, davon überzeugen, daß die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen c_v bez. h_v nur eine geringe sein kann, so daß sie jedenfalls nicht das beobachtete Maximum dieser GröÙe bei v_k verursacht haben kann, dieses vielmehr vornehmlich durch die Abhängigkeit vom Volumen bedingt sein muß.

In der Figur seien schematisch die Isotherme des Isopentans, also die Drucke p als Ordinaten zur Volumenabszisse, für die kritische Temperatur ϑ_k eine beliebige tiefere Temperatur ϑ_u , und die Sättigungskurve S gezeichnet. Durch die kalorimetrischen Beobachtungen ist dann der Energieüber-

schoß U_1 , den die Masseneinheit flüssigen Isopentans für jeden beliebigen Punkt A des Flüssigkeitsastes der Sättigungskurve



über den als Nullniveau angenommenen Energieinhalt bei 0° im flüssigen Zustand hat, durch

$$U_1 = \int_0^t c_i d\vartheta = c_{im} \cdot t$$

bekannt. Fügt man die Energie hinzu, welche zur Überhitzung der Substanz längs der durch Punkt A gehenden Isopykne v_1 auf die kritische Temperatur nötig ist, so erhält man unter der Annahme, daß c_v unabhängig von t sei,

$$U_{t_n v_1} - U_1 = c_{v_1}(t_n - t),$$

also durch

$$c_{im} \cdot t + c_{v_1}(t_n - t) = U_{t_n v_1}$$

den Energieaufwand, welcher zur Überführung der Substanz bis zum Zustand $t_n v_1$ aus dem Nullzustand längs des Weges OAB des Diagramms nötig ist.

Fügt man zu U_1 die innere Verdampfungswärme q_i hinzu, so erhält man durch

$$U_2 = U_1 + q_i$$

auch den Energieüberschuß, den der zweite Sättigungszustand v_2 bei t über dem Nullniveau hat, also wie leicht ersichtlich durch

$$c_{im} \cdot t + q_i + h_{v_2}(t_n - t) = U_{t_n v_2}$$

auch die Energie, die nötig ist, um die Substanz in den durch $t_n v_2$ gegebenen Zustand längs des Weges $o A C D$ der Figur überzuführen.

Ebenso durch

$$U_{t_n v_2} = \int_0^{t_n} c_i d\vartheta = c_{im} \cdot t_n$$

den Energieaufwand, der zur Überführung der Substanz in den kritischen Zustand nötig ist.

Demnach erhält man durch

$$U_{t_n v_n} - U_{t_n v_2} = \int_{v_2}^{v_n} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{t_n} \cdot dv$$

die Energieänderung mit dem Volumen bei $t = t_n$ zwischen v_1 und v_n , also zwischen den Punkten B und K des Diagramms und durch

$$U_{t_n v_2} - U_{t_n v_n} = \int_{v_n}^{v_2} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{t_n} dv$$

diejenige bei t_n zwischen v_n und v_2 zwischen den Punkten K und D der Figur. Dieselben Größen sind aber auch durch S. Youngs Beobachtungen durch

$$\int_{v_1}^{v_n} \left[\vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p \right] dv = \int_{v_1}^{v_n} a dv$$

und

$$\int_{v_n}^{v_2} \left(\vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p \right) dv = \int_{v_n}^{v_2} a dv$$

berechenbar, worin a diejenigen Drucke sind, welche Hr. S. Young in Tabellen ¹⁾ angibt.

Ist die bei der kalorimetrischen Berechnung gemachte Annahme, daß c_v und h_v von der Temperatur unabhängig seien, zutreffend, so müssen die auf beiden Wegen berechneten Energieänderungen gleich sein.

Ich stelle die nach S. Young berechnete Tabelle, welche die Werte von $\int_{v_1}^{v_2} a dv$ zwischen den aufeinander folgenden Werten von v darstellt, voran: $v_* = 4,3 \text{ cm}^3$.

Tabelle VIIIa.

$v \text{ in cm}^3$	$\int_{v_1}^{v_2} a dv \text{ in cal.}$	$v \text{ in cm}^3$	$\int_{v_1}^{v_2} a dv \text{ in cal.}$
1,6	0	4,3	0
1,7	4,637	5,0	3,115
1,8	3,986	6,0	3,434
1,9	3,464	8,0	4,655
2,0	2,981	10	3,015
2,2	4,912	15	4,285
2,4	3,769	20	2,277
2,6	2,983	30	2,436
2,8	2,463	40	1,310
3,0	2,056	50	0,786
3,2	1,773	100	1,641
3,4	1,563		
3,6	1,393		
3,8	1,263		
4,0	1,156		
4,3	1,577		

Zur Berechnung auf kalorimetrischem Wege dient die folgende Tab. VIII b, die wohl ohne weiteres verständlich ist; die unter c_v und h_v angegebenen Zahlen sind aus einer Kurven-darstellung, welche sich den aus Tab. VI b bez. VII berechneten bez. beobachteten Werten dieser Größe möglichst genau anschmiegte, abgelesen.

1) S. Young, l. c. p. 233. 1899.

Tabelle VIIIb.

t	v_1	v_2	U_1 in cal.	U_2 in cal.	c_v	h_v
0	1,564	(900)	0	79,4	0,390	0,310
20	1,614	424	10,33	85,51	0,405	0,340
40	1,670	224	21,16	91,94	0,424	0,380
60	1,734	128	32,58	98,81	0,443	0,414
80	1,805	78	44,64	106,16	0,464	0,438
100	1,895	49,5	57,45	113,89	0,490	0,465
110	1,945	39,8	64,18	117,91	0,505	0,479
120	2,004	32,3	71,10	121,88	0,518	0,490
130	2,072	26,1	78,20	125,58	0,535	0,502
140	2,154	21,1	85,52	129,24	0,553	0,519
150	2,250	17,15	93,16	133,1	0,567	0,546
160	2,378	13,71	101,0	136,14	0,595	0,586
170	2,555	10,73	109,3	138,6	0,620	0,627
175	2,682	9,34	114,4	139,8	0,634	0,640
180	2,859	7,95	119,5	140,36	0,650	0,660
183	3,020	7,04	122,9	140,06	0,664	0,670
186	3,308	5,96	126,4	138,3	0,684	0,683
187	3,500	5,45	129,0	137,85	0,691	0,696
187,8	4,266	4,266	131,5	131,5	0,710	0,710

Nach dieser Tabelle treffen wir bei $t = 100$ auf die Sättigungsvolumen $v_1 = 1,895$ nahezu 1,9 und $c_v = 0,490$. Demnach wäre

$$U_{t_n v} = U_{t=100} + 0,490 \cdot (181,8 - 100) = 57,45 + 43,02 = 100,47 \text{ cal.}$$

$$V_{t_n v_n} = 131,5.$$

Also

$$U_{t_n v_n} - U_{t_n 1,9} = 31,0 \text{ cal.}$$

Dieselbe Energiedifferenz würde sich aus Tab. VIII a aus der Summe der einzelnen Integrale berechnen zu

$$\int_{1,895}^{4,3} a \, dv = 28,1 \text{ cal.}$$

Es besteht eine deutliche Differenz, die darauf hinweist, daß c_v in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall etwas zunimmt, ein Mittelwert $c_v = 0,523$ statt 0,490 würde die bestehende Differenz ausgleichen.

Ebenso findet sich nach Tab. VIII a

$$U_{t,v=49,5} = U_{t,t=100} + 87,8 \cdot 0,465 = 163,9 \cdot 40,83 = 154,7 \text{ cal.}$$

Also

$$U_{t,49,5} - U_{t,v_n} = (154,7 - 131,5) = 23,2 \text{ cal.}$$

Nach Tab. VIII a ergibt sich

$$\int_{v_n}^{49,5} a \, dv = 25,2 \text{ cal.}$$

Auch hier besteht eine Differenz zwischen beiden Berechnungen, welche durch den Mittelwert $h_v = 0,484$ statt des angenommenen 0,465 ausgeglichen würde.

Es hat keinen Zweck, diese Berechnung genauer zu gestalten, denn die einzige Folgerung, welche hier gezogen wird, ist die, daß wenn c_v und h_v Temperaturfunktionen sind, sie doch nicht sich so stark mit der Temperatur ändern können, daß das beobachtete Maximum der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen allein von der Temperaturänderung herührt, vielmehr muß man schließen, daß c_v eine starke Abhängigkeit vom Volumen mit einem Maximum bei v_n zeigt, eine wesentlich geringere Abhängigkeit von der Temperatur.

Durch dieses Ergebnis wird aber die Energieberechnung nach S. Young in Tab. VIII a unsicher und ebenso müßten die in Tab. VI b aus den Beobachtungen berechneten Werte c_v bez. h_v korrigiert werden. Denn in beiden Fällen sind die von S. Young angegebenen Mittelwerte für

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \quad \text{und} \quad a = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p$$

benutzt, da nun aber nur bei $v = v_n$

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \vartheta \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

ist, für kleinere Werte von v positiv, für größere negativ so folgt, daß für die Flüssigkeitsdichten zu große Werte von $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ benutzt sind, für die Dampfdichten zu kleine, und daß dementsprechend sowohl die Werte für c_v wie auch diejenigen für h_v größer werden müßten, als in Tab. VI b angegeben und daß ebenso auch die Berechnung der Tab. VIII b korrigiert werden müßte. Es ist aber unmöglich die Größe

der Änderung von $\partial p / \partial \vartheta$ mit der Temperatur, die, wie hervor-
gehoben, auch Hr. S. Young selbst bemerkt hat, mit der
Sicherheit zu ermitteln, die zu einer genaueren Berechnung
nötig ist.

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Stoffe sind so-
genannte „normale“ Substanzen; es wird zunächst Aufgabe der
experimentellen Forschung sein, festzustellen, ob ein ähnliches
Verhalten der spezifischen Wärmen sich bei allen Stoffen zeigt.
Insbesondere wird es von Interesse sein, die gleichartige Unter-
suchung für Wasser durchzuführen, um die alte Frage nach
der Abhängigkeit der spezifischen Wärmen des Wassers und
des Dampfes von Temperatur und Volumen zu lösen. Die zu
erwartenden experimentellen Schwierigkeiten werden beim
Wasser wesentlich kleiner sein, denn bei nicht zu großer An-
näherung an die kritische Temperatur sind die Drucke wesent-
lich kleinere als bei CO_2 , daher können die Versuchsröhren
dünnwandiger gemacht, der Glasballast also verkleinert werden,
und ferner hat man bei Wasser, ganz im Gegensatz zu Iso-
pentan, eine Flüssigkeit von großem spezifischen Gewicht und
großer spezifischer Wärme, so daß man in den zur Verfügung
stehenden Raum viel Masse von großer Wärmekapazität ein-
füllen kann. Alle diese Umstände wirken gemeinsam darauf
hin, daß die von den Glaswandungen getragene Wärme klein
wird gegen die von der Substanz benötigte, und daher eine
wesentlich größere Sicherheit der Beobachtung erreicht werden
kann. Die Vorbereitungen sind getroffen, um bei Wiederkehr
der kalten Jahreszeit Versuche mit Wasser auszuführen.

Hannover, Kgl. Technische Hochschule, Mai 1903.

(Eingegangen 11. Mai 1903.)

**9. Über die von Hrn. Majorana
gefundene Doppelbrechung im magnetischen Felde;
von August Schmauss.**

Einleitung. Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer früheren Notiz¹⁾ über diesen Gegenstand.

Der leitende Gesichtspunkt war die Frage, ob die von Hrn. Majorana²⁾ gefundene Doppelbrechung im Magnetfelde wirklich das von ihm gesuchte „Analogon der elektrischen Doppelbrechung für ein magnetisches Feld“³⁾ darstellt.

Seit Faraday haben sich eine Reihe von Forschern vergeblich bemüht, in einem der Wirkung eines Magnetfeldes ausgesetzten festen oder flüssigen Medium (leuchtende Gase und Dämpfe machen eine Ausnahme) eine senkrecht zu den Kraftlinien stattfindende Doppelbrechung nachzuweisen.

Hr. Voigt⁴⁾ hatte gezeigt, daß die magnetooptische Theorie eine solche Doppelbrechung verlangt, deren GröÙe durch dieselbe Konstante bestimmt ist, wie die Drehung der Polarisationssebene in der Richtung der Kraftlinien (der Faradayeffekt). Bei Versuchen an schwerstem Flintglase fand Hr. Voigt bei einer Feldstärke von 13000 C.G.S.-Einh. eine magnetische Doppelbrechung, „die an der Grenze des überhaupt Wahrnehmbaren lag“.⁵⁾

Danach schien die Untersuchung anderer Substanzen wenig Erfolg zu versprechen, vielleicht ausgenommen stark magnetischer Medien. Diese unterzog Hr. Majorana der Beobachtung. Eisenlamellen, Eisenchloridlösungen und andere wohl definierte Eisenverbindungen zeigten keine magnetische Doppelbrechung. Dagegen gelang es Hrn. Majorana kolloidale Eisenoxydhydratlösungen zu finden, die in einem Felde von

1) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 10. p. 658. 1903.

2) Qu. Majorana, Rendic. Acc. dei Lincei 11. 1. sem. p. 374, 463, 531; 2. sem. p. 90, 139. 1902.

3) Vgl. Q. Majorana, l. c. die einleitenden Worte.

4) W. Voigt, Wied. Ann. 67.²p. 345. 1899.

5) W. Voigt, l. c. p. 357.

18000 C.G.S.-Einh. bei einer Dichte von 1,001 in einem Trog von 7 cm Länge für grünes Licht einen Gangunterschied der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Strahlen von 12 Wellenlängen ergaben.

Frisch bereitetes Eisenoxydhydrat in kolloidaler Lösung ist eine optisch leere Flüssigkeit. Durch jahrelanges Stehen wandelt es sich in ein trübes Medium um, das, senkrecht zum einfallenden Licht, in der Einfallsebene polarisiertes Licht reflektiert. Physikalisch haben wir uns den Vorgang wohl in der Weise zu denken, daß die *Lösung* allmählich den Charakter einer *Suspension* annimmt.

Eigentümlicherweise zeigt *frisches* Eisenoxydhydrat *keine* magnetische Doppelbrechung, wohl aber *altes*. Mit dem Alter wächst die Doppelbrechung.

Die bisweilen außerordentliche Größe der Doppelbrechung, die Unsicherheit des Erfolges, mit der die Herstellung der „aktiven Lösungen“ behaftet war, der Umstand, daß gerade solche kolloidale Lösungen, über deren Konstitution wir wenig wissen, „aktiv“ sind, rechtfertigen, wie ich glaube, den bereits erwähnten Gedanken, die beobachtete Doppelbrechung ließe sich vielleicht anders erklären, als dies von Hrn. Majorana geschehen ist.

I. Abschnitt.

Es möge im folgenden über die Versuche berichtet werden, die diesem Gedanken eine experimentelle Grundlage geben sollten.

1. Käuflisches „Bravaissches Eisen“ von der Dichte 1,012 wurde mit vier Teilen destillierten Wassers verdünnt und etwa eine gleiche Menge flüssiger Gelatinelösung beigegeben. Letztere war durch Aufgießen heißen Wassers auf Gelatine erhalten. Erst nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das Bravaissche Eisen damit vermischt.

Die Doppelbrechung im Magnetfelde wurde in der Weise beobachtet, daß durch die gekreuzten Nicolischen Prismen, deren Polarisationsebenen Winkel von 45° mit den Kraftlinien einschlossen, nach einer elektrischen Glühlampe gesehen wurde.

Die anfänglich vollständig flüssige Lösung erstarrt allmählich; es wurde an einer Reihe solcher Lösungen, die gleich nach der Herstellung in das Magnetfeld gebracht wurden, aber verschieden lang darin verweilen, beobachtet, wie lange die Doppelbrechung noch nach Verschwinden des magnetisierenden Stromes in der Lösung erhalten blieb.

Die Messungen wurden in der Weise gemacht, daß die Zeit t' beobachtet wurde, während welcher der Kohlefaden der Glühlampe noch deutlich sichtbar war, wenn nach der Zeit t , gerechnet vom Einbringen der frisch bereiteten, mit Gelatine versetzten Lösung in das Magnetfeld (Stärke 9000 C.G.S.-Einh.), der magnetisierende Strom für die Dauer dieser Zeit t' geöffnet wurde. Nachher wurde der Strom wieder geschlossen, bis eine zweite, gleiche Beobachtung angestellt wurde.

Die Tab. 1 gibt ein Bild dieser Messungen.

Tabelle 1.

t	0	10'	20'	35'	50'	55'	65'
t'	0	1—2"	3—5"	7"	8"	12"	dauernd doppel- brechend

Wie man sieht, bleibt die Doppelbrechung um so länger bestehen, als die Lösung zähflüssiger wird. Nach 65' blieb sie dauernd bestehen. Die Gelatinelösung war dabei noch vollkommen plastisch, sie konnte durch Neigen des Gefäßes ausgegossen werden.

Es war leicht, sich zu überzeugen, daß die Doppelbrechung in *voller Stärke* bestehen blieb, dadurch, daß man die Doppelbrechung der Lösung mit einem senkrecht zu den Kraftlinien gepreßten Glasstreifen kompensierte und sah, ob beim Ausschalten des Magnetfeldes der Glühfaden erschien. Das war *nicht* der Fall.

Je nach der Konzentration der beigegebenen Gelatinelösung hat man länger oder kürzer zu warten, bis die Doppelbrechung in voller Stärke bestehen bleibt.

Durch *Umrühren* ließ sich die remanente Doppelbrechung sofort *aufheben*.

Da die Lösung durch ihre Lage zu den Polen des Magneten symmetrischen Temperatureinflüssen unterworfen ist, die eine etwaige Spannung und damit Doppelbrechung zur Folge haben könnten, war der Kontrollversuch, ob eine mit Gelatine versetzte Lösung zwischen den Polen *ohne* Magnetfeld doppelbrechend wird, geboten. Es trat keine Doppelbrechung auf, bis die Gelatine *fest* und dann selbst doppelbrechend wurde.

Denselben Erfolg wie die Beigabe von Gelatine hatte die Vermischung mit Hausenblase.

Ohne die Beigabe von Gelatine oder Hausenblase ließ sich die Doppelbrechung fixieren, wenn man eine Bravaisische Lösung auf einer Glasplatte im Magnetfelde *eintrocknen* ließ.

Da eingetrocknete Lösungen solcher kolloidaler Gebilde überhaupt doppelbrechend werden, allerdings mit keiner ausgezeichneten Richtung *in* der Ebene der Lamelle ¹⁾, wurde auch ohne Magnetfeld eine Lösung zwischen den Polen eingetrocknet. Diese zeigte die charakteristische Doppelbrechung nicht.

Das Ergebnis dieses ersten Teiles ist: *Es läßt sich durch geeignete Mittel, welche die Flüssigkeit zum Erstarren bringen, die im Magnetfelde in der Flüssigkeit beobachtete Doppelbrechung dauernd erhalten.*

2. Ferner ließ sich zeigen, daß auch das *Anwachsen* der Doppelbrechung in diesen zähflüssigen Lösungen bis zur vollen Stärke Zeit braucht.

Es wurde ein 10 cm hoher Glastrog benützt, der im Magnetfeld (Durchmesser des homogenen Feldes 2,5 cm) rasch auf und ab bewegt werden konnte, so daß stets neue Lösung in das Magnetfeld eintrat. Zuerst wurde die Stärke des magnetisierenden Stromes so gewählt, daß die Doppelbrechung der ruhenden Lösung gleich der des kompensierenden Glasstreifens, der Kohlenfaden der Lichtquelle also nicht sichtbar war. Dann wurde der Trog rasch auf und ab bewegt. Das Erscheinen des Kohlenfadens, der wieder verschwand, nachdem der Trog einige Zeit in Ruhe war, zeigte an, daß die Doppelbrechung Zeit braucht, um in einer gelatinösen Lösung in voller Stärke zu erscheinen.

1) Vgl. darüber P. Groth, Physikal. Krystallographie 2. Aufl. p. 133. 1885.

3. Es wurde eine frisch mit Gelatine versetzte Lösung in das Magnetfeld gebracht und beobachtet, bei welcher Stärke des magnetisierenden Stromes die Doppelbrechung der Lösung durch eine bestimmte Kompression des Glasstreifens kompensiert wurde. Hierauf wurde der Strom geöffnet, die Lösung zwischen den Polen belassen, bis die remanente Doppelbrechung verschwunden war und nach der Zeit t beobachtet, bei welcher Stromstärke jetzt die Doppelbrechung der Eisenlösung gleich der des Glasstreifens wurde. In Tab. 2 sind die Beobachtungen eingetragen.

Tabelle 2.

t	0	5'	10'	15'	20'	25'
Ampère zahl	5 Amp.	5 Amp.	6 Amp.	7 Amp.	8,25 Amp.	nicht mehr doppel- brechend

Wie man sieht, läßt es sich durch Beigabe von Gelatine, welche die Lösung allmählich zum Erstarren bringt, erreichen, daß die Lösung unter dem Einflusse des Magneten nicht mehr doppelbrechend wird.

Durch Aufgießen einiger Tropfen warmen Wassers und kräftiges Umrühren konnte der Lösung die ursprüngliche Doppelbrechung wiedergegeben werden. Wenn man nicht zu lange gewartet hat, genügt Umrühren allein. Diese Tatsache zeigt uns, daß es nicht eine dauernde *chemische* Änderung gewesen, welche der Lösung die Eigenschaft, im Magnetfelde doppelbrechend zu werden, benommen hat.

4. Bei dem Bestreben, den Temperaturkoeffizienten der Doppelbrechung zu bestimmen, zeigte sich das Resultat, daß die Bravaissche Lösung (ohne Gelatinezusatz) bei gewöhnlicher Temperatur *stark negativ* doppelbrechend war, mit steigender Temperatur nahm die Doppelbrechung ab, bei einer bestimmten Temperatur war *keine* Doppelbrechung vorhanden, darüber hinaus wurde sie *positiv*.

In folgender Tab. 3 bedeutet ϑ die Temperatur der Lösung; bei der zugehörigen Ampèrezahl des magnetisierenden Stromes war die Doppelbrechung der Lösung so stark wie die des kompensierenden Glasstreifens.

Tabelle 3.

a) Negative Doppelbrechung.

ϑ	22°	26°	32°	37°	42°	45°	47°	52°
Ampère- zahl	4,5 A.	4,75 A.	6 A.	7 A.	9 A.	11,5 A.	15 A.	∞

b) Positive Doppelbrechung.

ϑ	52°	59°	62°	65°	70°
Ampère- zahl	∞	11 Amp.	10,5 Amp.	10 Amp.	9 Amp.

Der Umkehrpunkt lag also für diese Lösung zwischen 52° und 54°. Bei dieser Temperatur konnte die Lösung nicht doppelbrechend gemacht werden.

Es wurden verschiedene Konzentrationen hergestellt, und auch für diese der Umkehrpunkt bestimmt. Es ergab sich für alle *dieselbe* Temperatur, bei welcher eine Doppelbrechung nicht auftrat.

Auch diese positive Doppelbrechung der über 52° erhitzten Lösung läßt sich fixieren, wenn man auf einer Glasplatte im Magnetfeld die Lösung durch eine darunter gestellte Flamme erhitzt und eintrocknen läßt.

Dieses Resultat des Überganges der Doppelbrechung von negativer zu positiver bei einer Temperatur, die für alle Konzentrationen dieselbe war, erinnert an eine Beobachtung Majoranas¹⁾, der bei manchen Lösungen einen durch *Erhöhung der Feldstärke* stattfindenden Übergang von positiver zu negativer Doppelbrechung feststellen konnte. Der Inversionspunkt zeigte sich hier für alle Konzentrationen derselben Lösung konstant in Bezug auf die *Feldstärke*.

5. *Abhängigkeit von Beimengungen.* Die Doppelbrechung wurde durch Beigabe von Alkohol oder Glycerin (wenn letzteres kein Ausfällen des Eisenoxys zur Folge hatte) nicht wesentlich verändert. Dagegen verminderte die Beigabe einer konzentrierten Gummilösung (Dichte 1,15) die Doppelbrechung. Gleichzeitig nahm die Lösung ein mehr rötliches Aussehen an, während eine wässrige Lösung gelb ist.

1) Q. Majorana, l. c. 11. 1. sem. p. 533.

Es wurden gleiche Volumenkonzentrationen von wässerigen und Gummilösungen (körniges Gummi arabicum) hergestellt. Um in der letzteren eine Doppelbrechung gleich der des Glasstreifens zu erreichen, war ein Feld von 7000 C.G.S.-Einh. notwendig, während in der wässerigen Lösung 6200 C.G.S.-Einh. genügten. Noch konzentriertere Gummilösungen (Dichte 1,2) eigneten sich besonders gut zu zeigen, daß die Doppelbrechung in solchen dickflüssigen Lösungen längere Zeit braucht, bis sie ganz verschwindet. Der Kohlefaden, der durch die gekreuzten Nicols beobachtet wurde, war noch etwa 20" nach Ausschalten des Stromes in abnehmender Helligkeit zu sehen. Rührte man die Gummilösung mit einem Glasstab um, dann war er sofort verschwunden.

Eine merkwürdige Einwirkung zeigte Eisenchloridlösung. Dieselbe bringt, wie andere Salzlösungen, das Eisenoxydhydrat zur Fällung. Gibt man jedoch nur einige Tropfen Eisenchlorid der Bravais'schen Lösung bei, dann zeigt sich die Doppelbrechung außerordentlich *verstärkt*. Es gelang z. B. die Doppelbrechung des Glasstreifens, die vorher in einem Felde von 7500 C.G.S.-Einh. kompensiert war, nach Beigabe von etwas Eisenchlorid schon bei 2500 C.G.S.-Einh. zu kompensieren. Nach etwa 5' wurde die Lösung trübe, dann nahm die Doppelbrechung rasch ab.

Es wurden auch für diese Lösungen die Temperatur bestimmt, bei welcher sie *nicht* doppeltbrechend waren. Für alkoholische, mit Glyzerin und Gummi versetzte Lösungen ergaben sich nahe dieselben Temperaturen. Dagegen lag die Temperatur für eine wässerige Lösung, der einige Tropfen Eisenchlorid beigegeben wurden, wesentlich höher, nämlich zwischen 62 und 64°.

6. Mit denselben Mitteln wie die magnetische Doppelbrechung läßt sich auch die von Hrn. Majorana gefundene „bimagnetische“ Drehung der Polarisations Ebene fixieren. Es wurden solche Lösungen, die nach Angabe Hrn. Majoranas senkrecht zum Magnetfeld eine Drehung der Polarisations Ebene, deren Sinn von der Richtung der Kraftlinien unabhängig ist, ergeben, mit Gelatine versetzt. *Die Drehung blieb bestehen*, wenn die Lösung zähflüssig geworden war

II. Abschnitt.

Betrachten wir die erhaltenen Resultate, dann geht, wie ich glaube, daraus hervor, daß die von Hrn. Majorana gefundenen Erscheinungen eine andere Erklärung zulassen, als sie ihnen Hr. Majorana gegeben hat.

Die Tatsache, daß sich durch Beigabe zähflüssiger Medien die Doppelbrechung erhalten läßt, daß sich die Lösung ohne eine chemische Änderung in einen Zustand versetzen läßt, in welchem sie nicht doppelbrechend wird, scheint die Annahme zu rechtfertigen, daß suspendierte Teilchen unter dem Einflusse des Magnetfeldes *gerichtet* werden.

Das Gesetz, das Hr. Majorana für die Größe der Doppelbrechung aufgestellt hat

$$\beta = \frac{K \cdot l (\delta - 1) H^2 \lambda_{Na}}{\lambda^2},$$

worin K eine Konstante, l die Schichtdicke, $(\delta - 1)$ die Konzentration, H die Feldstärke bedeutet, widerspricht unserer Annahme nicht.

In der Formel ist charakteristisch, daß die *Feldstärke* im *Quadrat* eingeht. Bekanntlich¹⁾ ist das Drehungsvermögen, das in einem magnetischen Felde auf aufgehängte Körper ausgeübt wird, proportional mit dem *Quadrat* der Feldstärke.

Sind die im I. Abschnitt in den Absätzen 1 bis 3 und 5 bis 6 mitgeteilten Tatsachen ohne weiteres mit der Vorstellung verträglich, daß es sich um die Richtung suspendierter Teilchen handelt, so bedarf der Absatz 4 näherer Erörterung.

Es wurde dort gezeigt, daß sich für eine bestimmte *Temperatur* der Sinn der Doppelbrechung umkehrt, und diese Erscheinung in Beziehung gesetzt zu dem Resultate Majoranas, daß manche Lösungen für ein bestimmtes *Feld* eine Umkehr ergeben.

Die „trüben Medien“, zu welchen auch das Bravaisische Eisen gehört, sind Suspensionen eines Mediums A in einem Medium B . Den beiden Bestandteilen werden wir verschiedene magnetische Permeabilität zuschreiben müssen. Dann er-

1) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 3. p. 1003. 1895.

innert das Verhalten der Lösungen bei Temperaturerhöhung an das bekannte magnetische Verhalten gewisser, aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen gemengter Stoffe.¹⁾ Der eine Bestandteil, der sich bei gewöhnlicher Temperatur dem anderen gegenüber als magnetischer Körper verhält, erlangt bei höherer Temperatur infolge verschieden starker Abnahme des Magnetismus diamagnetische Eigenschaften. Waren die Teilchen *A* z. B. erst axial orientiert, dann werden sie sich jetzt in die äquatoriale Lagen begeben. Von Faraday²⁾ wurde die magnetische Einstellung von Kristallen in verschieden stark magnetischen Flüssigkeiten eingehend untersucht.

Von dem gleichen Gesichtspunkt läßt sich das Resultat Majoranas betrachten, die *Änderung des Sinnes der Doppelbrechung* (Inversionspunkt) bei einer *bestimmten Feldstärke*: Auf der verschieden schnellen Annäherung der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstoßung der Körper durch die Pole an ein Maximum mit wachsender magnetisierender Kraft beruht das eigentümliche Verhalten, welches Gemenge verschieden stark magnetischer Substanzen vor den Magnetpolen zeigen.³⁾ An Stelle der vorherigen Anziehung kann Abstoßung eintreten. Die Bedingung für die Existenz eines solchen Inversionspunktes ist das Schneiden der beiden Kurven, welche für die beiden Bestandteile die Abhängigkeit der Magnetisierung von der magnetisierenden Kraft angeben.

Es erübrigte noch zu untersuchen, ob eingetrocknete oder mit Gelatine versetzte dauernd doppelbrechende Lösung magnetische Polarität zeigt. Mit einem Weberschen Magnetometer, dessen Empfindlichkeit ausreichte, um den Eisengehalt gewöhnlichen Kupfers festzustellen, konnte wohl paramagnetisches Verhalten, aber *keine* Polarität beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem *Quadrate* der Feldstärke ließ das wohl voraussehen.

Dieses Resultat setzt sich in Beziehung zu folgendem Experiment: In der konzentrierten Gummilösung blieb die Doppelbrechung etwa 20" bestehen. Man konnte daher rasch den magnetisierenden Strom umkehren, ehe die Doppelbrechung

1) G. Wiedemann, l. c. p. 1007.

2) M. Faraday, Pogg. Ann. 100. p. 111 u. 489. 1857.

3) G. Wiedemann, l. c. p. 949.

verschwand. Waren die Teilchen polarmagentisch, dann mußte nach Umschalten des Stromes das Bild des Kohlefadens erst verschwinden und dann wieder erscheinen, was nicht der Fall war.

Es erscheint nicht überflüssig, zu bemerken, daß bei Beobachtung der Lösungen parallel zu den Kraftlinien linear-polarisiertes Licht nie eine Veränderung zeigte. Leider wich die Faradaysche Drehung der Polarisationssebene so wenig von der des Wassers ab, daß sie keinen Aufschluß geben konnte über die stete Veränderung der Zusammensetzung, welche das Medium durch das Richten der suspendierten Teilchen erleiden mußte.

III. Abschnitt.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen der *Suspensionscharakter* der Eisenlösungen von Bedeutung zu sein scheint, wurde gesucht, ob nicht andere kolloidale Lösungen die Erscheinung der Doppelbrechung im Magnetfelde zeigen.

Mastixtrübungen, Seifenlösungen, kolloidale Kieselsäure, Schwefellösungen¹⁾, kolloidale Silber- und Goldlösungen²⁾ zeigten keine Doppelbrechung.

Resultat.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen die Annahme zu, daß die von Hrn. Majorana gefundene Doppelbrechung im Magnetfelde dadurch erklärt werde, daß suspendierte Teilchen, deren Vorhanden in einer kolloidalen Eisenlösung wohl nicht zu bezweifeln ist, durch das Magnetfeld gerichtet werden.

München, Physikal. Institut der Universität, Mai 1903.

1) Hergestellt nach G. Quincke, Ann. d. Phys. 9. p. 991. 1902.

2) Hergestellt nach G. Bredig, Beibl. 25. p. 668. 1901.

(Eingegangen 20. Mai 1903.)

10. *Ein neuer Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs; von K. Olszewski.*

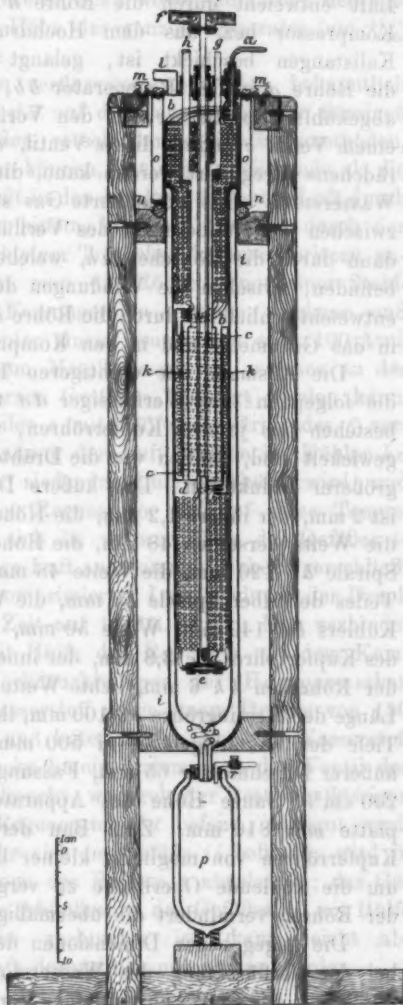
(Aus dem „Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie“, Mai 1903.)

In meiner früheren Abhandlung¹⁾ habe ich zwei Luftverflüssigungs- sowie einen Wasserstoffverflüssigungsapparat beschrieben. Unlängst habe ich einen neuen Wasserstoffverflüssiger erprobt, mit dessen Herstellung ich während der letzten Monate beschäftigt war. Die Probe ist sehr gut ausgefallen, und hat bewiesen, daß dieser neue Apparat während der Verflüssigung des Wasserstoffs noch besser funktioniert, als der von mir vorher beschriebene, und daß er sowohl zur Verflüssigung größerer Mengen Luft wie auch zur demonstrativen Verflüssigung derselben Anwendung finden kann. Das Prinzip des Apparates ist dasselbe geblieben; der Unterschied besteht hauptsächlich darin, daß die beiden Regeneratoren, sowie der dazwischenliegende Kühler, welcher zur Aufnahme von flüssiger Luft dient, in demselben Vakuumgefäße untergebracht worden sind. Auf diese Weise wurde eine bessere Wärmeisolierung aller Apparatenteile erreicht, wodurch die Menge der flüssigen Luft, die zur Abkühlung des Apparates und des Wasserstoffs erforderlich ist, erheblich reduziert wurde. Es entfiel auch die Notwendigkeit Wolle zur Isolierung des Apparates anzuwenden, wodurch die Ausmaße sowie das Gewicht des Apparates beträchtlich verkleinert wurden, und der Apparat ein stattlicheres und übersichtlicheres Aussehen gewann.

Die beigelegte Figur stellt einen vertikalen Schnitt durch den Apparat vor. Der Verflüssiger *dd*, der Kühler *bd* und

1) K. Olszewski, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Dezember 1902; Ann. d. Phys. 10. p. 768—782. 1903.

der Regenerator *bb* sind an einer Neusilberröhre festgemacht, welche mit ihrem oberen Ende an die Messingplatte *mm*, mit Hilfe einer entsprechenden Mutter, welche gleichzeitig zum Abdichten der Ventilstange *fc* dient, angeschraubt ist. Die Schrauben *mm* dienen zum Befestigen der Messingplatte, und somit des ganzen metallenen Theiles des Apparates an das hölzerne Gestell. Der Verflüssiger *dd*, sowie der untere, engere Theil des Regenerators *bb* sind mit Flanell so umwickelt, daß sie in das Vakuumgefäß *ii* mit leichter Reibung hineinpassen; das Gefäß ist innen versilbert, mit Ausnahme des unteren Theiles, unterhalb des Ventiles *e*. Das Messingrohr *oo*, welches im oberen Theile an den Messingdeckel dicht angeschraubt ist, ruht mit dem unteren Theile auf dem Kautschukringe *nn*, so daß man durch Anziehen der Schrauben *mm* einen gasdichten Abschluß zwischen dem oberen Apparatenteile *mn* und dem Vakuumgefäß *ii* erreichen kann. Der Raum zwischen dem Rohre *oo* und dem



erweiterten Teile des Regenerators *bb* ist behufs Isolation mit Flanell ausgefüllt. Das Röhrchen *g* dient zum Hineingießen von flüssiger Luft in den Kühler *bd*, die verdampfte Luft entweicht durch die Röhre *h* nach außen. Aus dem Kompressor bez. aus dem Hochdruckreiniger, welcher mit Kalistangen beschickt ist, gelangt der Wasserstoff durch die Röhre *a* in den Regenerator *bb*, und darauf, durch die abgekühlte Spirale *cc*, in den Verflüssiger *dd*, welcher in einem Ventil *e* endet; dieses Ventil, welches mittels des Griffrädchens *f* reguliert werden kann, dient zum Entspannen des Wasserstoffs. Das expandierte Gas strömt auf dem Rückwege zwischen den Windungen des Verflüssigers *dd* und gelangt dann durch die Röhrchen *kk*, welche sich in dem Kühler *bd* befinden, zwischen die Windungen des Regenerators *bb*, und entweicht schließlich durch die Röhre *l* nach außen bez. zurück in das Gasometer und in den Kompressor.

Die Ausmaße der wichtigeren Teile des Apparates sind die folgenden: Der Verflüssiger *dd* und der Regenerator *bb* bestehen aus je drei Kupferröhren, welche einander parallel gewickelt sind, ähnlich wie die Drähte der sekundären Spulen größerer Induktoren. Der äußere Durchmesser der Röhren ist 2 mm, der innere 1,2 mm, die Höhe der Spirale *dd* 140 mm, die Weite derselben 48 mm, die Höhe des engeren Teiles der Spirale *bb* 120 mm, die Weite 48 mm, die Höhe des weiteren Teiles derselben Spirale 50 mm, die Weite 68 mm. Länge des Kühlers *bd* 140 mm, Weite 50 mm, der äußere Durchmesser des Kupferrohres *cc* 3,8 mm, der innere 2,4 mm; lichte Weite der Röhrchen *kk* 6 mm, lichte Weite des Röhrchens *l* 8 mm, Länge der Messingröhre *oo* 100 mm, ihre Weite 90 mm. Innere Tiefe des Vakuumgefäßes *ii* 500 mm, innere Weite 51 mm, äußerer Durchmesser 65 mm, Fassungsraum des Rezipienten *p* 200 cm³. Ganze Höhe des Apparates bis zu der Messingplatte *mm* 810 mm. Zum Bau der Regeneratoren wurden Kupferröhren von möglichst kleiner lichten Weite angewandt, um die kühlende Oberfläche zu vergrößern; größere Anzahl der Röhren vermindert die übermäßige Reibung des Gases.

Die angegebenen Dimensionen des Apparates haben sich bei der Verflüssigung des Wasserstoffs, sowie bei der Verflüssigung der Luft während einer Vorlesung sehr gut bewährt.

Sollte der Apparat auch zur Verflüssigung größerer Mengen Luft (3—6 Liter pro Tag) Verwendung finden, dann würde eine geringere Vergrößerung (um $\frac{1}{5}$) der lichten Weite aller Röhren und Gefäße angezeigt sein, wobei die Länge der einzelnen Teile, sowie die Höhe des ganzen Apparates (um $\frac{1}{10}$) kleiner ausfallen könnte.

Um Wasserstoff zu verflüssigen, muß man bekanntlich zuerst den Regenerator *dd* auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlen. Aus den verschiedenen Kühlmethoden, welche angewandt werden können, hat sich die folgende als die beste erwiesen: Man gießt in den Kühler *db* flüssige Luft durch das Röhrrchen *g* solange hinein, bis die Flüssigkeit durch das Röhrrchen *h* in Gestalt kleiner Tröpfchen herauszuspritzen anfängt; darauf verbindet man die Röhre *a* mit einer Stahlflasche von 18 Liter Fassungsraum, welche trockene und kohlenstofffreie Luft unter einem Drucke von etwa 100 Atm. enthält, sowie mit einem Metallmanometer, welches an der rechten Seite des hölzernen Gestelles befestigt werden kann. Durch Öffnen des Ventiles *e* mit Hülfe des Griffes *f* vermittelt man die Entspannung der Luft, welche im Kühler *db* auf die Temperatur der siedenden Luft abgekühlt wird, und innerhalb 4—5 Min. den Regenerator *dd* auf diese Temperatur abkühlt. Wenn sich im unteren Teile des Gefäßes *ii* etwa 20—30 cm³ flüssige Luft angesammelt haben, verschließt man die Flasche mit komprimierter Luft, wodurch der Druck im Apparate in kurzer Zeit auf 1 Atm. sinkt. Man verbindet darauf den Apparat mit Hülfe des Rohres *a* mit dem Kompressor, bez. dem Hockdruckreiniger des Hampsonschen Apparates, welcher Wasserstoff unter einem Drucke von 150 bis 200 Atm. enthält, und leitet in den Apparat Wasserstoff unter schwachem Drucke hinein, indem man das Ventil des Reinigers vorsichtig aufmacht, wodurch der Rest der flüssigen Luft, welche sich im Regenerator *dd* befand, entfernt wird. Die flüssige Luft, welche sich im Gefäße *ii* befindet, wird in das Gefäß *p* durch Öffnen des Hahnes *r* abgelassen; das Gefäß *p*, welches mit dem Abflußrohre des Gefäßes *ii* mit Hülfe eines Kautschukstopfens verbunden ist, kann leicht abgenommen, und die Luft daraus herausgegossen werden.

Eine Stahlflasche, welche Luft unter einem Drucke von

100 Atm. enthält, kann einige Male zum Abkühlen des Apparates dienen und diese Kühlmethode ist auch aus dem Grunde vorteilhaft, daß die flüssige Luft mit dem Flanell, welches zur Abdichtung des Regenerators *dd* dient, nicht in Berührung kommt, und deshalb leichter aus dem Apparate zu entfernen ist.

Nach wiederholter Abdichtung des Rezipienten *p* läßt man Wasserstoff noch einige Minuten durch den Apparat unter kleinem Drucke strömen, um die Luft gründlich zu entfernen. Nachdem dieses bereits geschehen ist, verschließt man das Expansionsventil *e*, und setzt den Kompressor in Gang; wenn der Druck auf 200 Atm. gestiegen ist, beginnt man die Expansion bez. die Zirkulation des Wasserstoffs, indem man das Ventil *e* vorsichtig aufmacht. Um die Entspannung zu regulieren, bedient man sich der Angaben des oben erwähnten Metallmanometers für hohe Drucke, sowie eines Glyzerinmanometers (welches in der Zeichnung nicht ersichtlich ist); dieses ist an der linken Seite des oberen Teiles des hölzernen Gestelles befestigt und mit dem Röhrchen *l* mittels einer entsprechenden Abzweigung verbunden. Beinahe gleichzeitig mit dem Beginn der Entspannung des Wasserstoffs fängt die dieses Gas verunreinigende Luft an zu erstarren; nach Ablauf von einer Minute ungefähr beginnt auch der Wasserstoff sich zu verflüssigen, und sammelt sich im unteren Teile des Gefäßes *ii* an. Durch Lüften des Hahnes *r* läßt man flüssigen Wasserstoff durch ein Leinwandsieb (welches in der Figur nicht abgebildet ist) in den versilberten Rezipienten *p* hinunterfließen. Nach Ablauf von 8—10 Min., vom Beginn des Expandierens gerechnet, füllt sich der Rezipient von 200 cm³ Fassungsraum vollständig mit flüssigem Wasserstoff an. Die zum Abkühlen des Apparates sowie zum Verflüssigen von 200 cm³ Wasserstoff verbrauchte Menge flüssiger Luft betrug bloß 1700 g. Die Verflüssigung weiterer Portionen Wasserstoff erfordert in dem bereits abgekühlten Apparate nur kleine Luftmengen mehr. In einem versilberten Vakuumgefäße hält sich der flüssige Wasserstoff verhältnismäßig lange: die vollständige Verflüchtigung einer 200 cm³-Portion dieser Flüssigkeit fand erst nach Verlauf von fünf Stunden statt, obwohl dieselbe Portion zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von sieben Spulen mit aufgewickelten Metalldrähten diente.

Der oben beschriebene Apparat funktioniert im allgemeinen tadellos; ich bemerkte nicht einmal eine zeitweilige Verstopfung des Expansionsventiles, obwohl der Wasserstoff, wahrscheinlich infolge des Undichtwerdens des Kompressors, während des Versuches ziemlich stark mit Luft verunreinigt wurde. Die Analyse des Wasserstoffs nach Beendigung des Experimentes ergab einen Gehalt von 0,9 Proz. Sauerstoff. Das regelmäßige Funktionieren des Expansionsventiles ist dadurch erzielt worden, daß der Regenerator *dd* aus drei parallelen Kupferröhren zusammengewickelt, sowie daß das Gewinde der Ventilstange in den unteren Teil des Kühlers *bd* versetzt worden ist, an welchem Orte die den Wasserstoff verunreinigende Luft nicht erstarren, und die Bewegungen des Ventiles nicht hemmen kann. Um jedoch die Verstopfung der dünnen Kupferröhrchen des Regenerators zu verhüten, soll man sie vor einem jeden Experimente genau trocknen, indem man durch dieselben vermittelst einer Pumpe Luft zieht.

Krakau, I. chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen 3. Mai 1903.)

11. Die spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln; von Carl Förch.

1. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die spezifische Wärme von Naphtalinlösungen, zu welchen als Lösungsmittel benutzt wurden: Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol, Chloroform und Äthyläther, nach der Pfaunderschen Methode gemessen, und zwar teilweise relativ unter Verwendung zweier identischer Kalorimeter, teilweise absolut, indem die dem Kalorimeter zugeführte Wärmemenge durch Zeit-, Strom- und Widerstandsmessung bestimmt wurde. Schwefelkohlenstoff und Chloroform wurden aus reinen Produkten nochmals überdestilliert, Benzol (thiophenfrei) und Äthyläther (über Na destilliert) waren als „purissima“, Toluol als „purum“ von E. Merck bezogen. Naphtalin war „puriss. cryst.“.

2. *Das Instrumentarium.* Die Temperaturen wurden an zwei genau gleichen in $\frac{1}{50}^{\circ}$ geteilten Thermometern, die wie eine vor der Herstellung derselben vorgenommene Kalibration ihrer Röhren ergab, keine irgendwie zu berücksichtigende Kaliberfehler hatten, abgelesen. Die Kalorimeter waren 10,5 cm hohe, 8,5 cm breite zylinderförmige Messinggefäße von etwa 114 bez. 100 g Gewicht. Die Erwärmung erfolgte durch Heizspiralen aus Konstantandraht von 0,2 mm Durchmesser und 8,97 Ω bez. 8,63 Ω Widerstand. Der Draht war auf vertikale Glimmerplättchen aufgespannt. An denselben waren dicke Kupferdrähte angelötet, welche in Glasröhrchen eingekittet waren. Durch diese waren die Widerstände in Korken befestigt, und konnten so in passende Stützen eingesetzt werden. Zur Heizung wurden die beiden hintereinander geschalteten — bez. der eine und ein Kupfervoltmeter — mit einem entsprechenden Vorschaltwiderstand an die Lichtleitung angeschlossen. Der Strom betrug 0,8—1,0 Amp. Die Thermometer saßen etwas außerhalb der Achse der Gefäße. Ein

dritter, durch einen Kork verschließbarer Stutzen im Deckel der Kalorimeter, diente zum Einfüllen von Lösungsmittel bez. Naphtalin.

Gerührt wurde durch Drehen¹⁾ der Kalorimeter um eine vertikale Achse. Um die Mischung in den ja ziemlich großen Gefäßen zu beschleunigen, war längs der Lötnaht das Blech zu einem etwa 2 cm breiten Lappen radial nach innen gebogen. Die Fläche der oben erwähnten Glimmerplättchen, welche die Heizdrähte trugen, standen so, daß letztere bei einer raschen Drehung der Gefäße durch die infolge ihrer Tätigkeit zurückbleibende Flüssigkeit fast völlig frei hindurch gingen. — Die Kalorimeter standen durch Korkschneiden bez. Korkstützen gehalten in Zinkgefäßen von etwa 16 cm Höhe und 15 cm Durchmesser. An den oberen Rand derselben war nach außen ein starker Zinkring gelötet, der auf dem Rand eines großen Metalltopfes ruhte, welcher als Wasserbad diente. An dem Zinkring befand sich ein Handgriff, der die Drehung des inneren Gefäßes und mit ihm die des Kalorimeters in dem Metalltopf ermöglichte. An der Außenseite der Zinkgefäße befindliche, schwach gegen die Vertikale geneigte Lappen rührten hierbei das Wasserbad. Die Versuche ergaben, daß so bei häufigem Rühren ein hinreichend rascher Temperaturausgleich innen und außen erfolgte. Unterhalb des Wasserbades stehende Gasflammen, welche durch Quetschhähne regulierbar waren, ermöglichten eine langsame Erwärmung des Bades; eine Wasserleitung mit Überfallrohren erlaubte die Abkühlung durch Leitungswasser. — Bei den absoluten Messungen erfolgte die Zeitbestimmung durch ein elektrisch an eine gute Pendeluhr angeschlossenes Sekundenschlagwerk. Zur Strommessung diente ein Kupfervoltameter, dessen Platinplatte 5×4 cm hatte.

3. *Die Beobachtungsmethode.* Nachdem die mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllten und gewogenen Kalorimeter zusammengesetzt waren, wurde die Temperatur an den beiden Thermometern unter wiederholtem Rühren abgelesen. Eine besondere Vorrichtung wegen des Parallaxefehlers war, da hier

1) F. Möller, Ann. d. Phys. 7. p. 260. 1902; A. Ponsot, Ann. de chim. et phys. (7) 10. p. 79. 1897.

größere Temperaturintervalle gemessen wurden ($6-8^{\circ}$) nicht nötig; es genügte bei großem Abstand des beobachtenden Auges die einfache Ablesung mit einer Lupe von etwa 10 cm Brennweite. Um die aus der Abstrahlung bez. Wärmeleitung auftretenden Fehler möglichst zu eliminieren, wurden die Temperaturen der Bäder unter Verwendung der oben erwähnten regulierbaren Gasflammen stets nahe gleich der Temperatur des betreffenden Kalorimeters gehalten. Der Strom wurde alsdann geschlossen und die Zeit des Stromschlusses notiert. Sowie die Temperatur im Kalorimeter die des Bades — letztere war zu Beginn des Versuches stets ein wenig höher als erstere — erreicht hatte, wurden die Heizflammen zur Erwärmung der Bäder angezündet und reguliert. Die in $\frac{1}{6}^{\circ}$ geteilten in den Bädern befindlichen Hülfs thermometer wurden jede volle Minute abgelesen und in der Zwischenzeit die beiden Kalorimeter gleichmäßig geführt. Die Zeit des Auslöschens der Heizflammen, der Unterbrechung des Stromes und des Endes des ganzen Versuches wurden wieder notiert.

Um die im Verlaufe eines Versuches aus anderen Ursachen als der elektrischen Heizung entstandenen Temperaturänderungen berücksichtigen zu können, wurde alsdann, sowohl wenn die Bäder etwa 2° wärmer als wenn sie ebensoviel kälter als die Kalorimeter waren, von Minute zu Minute sechsmal die Innentemperatur sowie die Badtemperatur zu Beginn und Ende dieser Reihen ermittelt und so der Temperaturanstieg bez. -Abfall für die Minute bestimmt. Diese Temperaturänderungen sind von zwei Ursachen bedingt; einmal durch die beim Rühren in Wärme umgesetzte Arbeit sowie die nie ganz zu vermeidende Verdampfung, zum anderen durch Abstrahlung sowie Wärmeleitung. Man konnte sich durch den Geruch überzeugen, daß stets etwas verdampfte. An den Korken war es ja direkt vorauszusehen; außerdem bildeten sich in den Lotnähten trotz aller Sorgfalt bei der Herstellung der Kalorimeter immer wieder feine Kanäle, da die dünnen Bleche sich etwas verbogen. Standen die Kalorimeter längere Zeit mit Lösung gefüllt, so fand sich fast immer eine Stelle, an welcher Naphtalin in geringen Mengen sichtbar wurde, an denen also Lösungsmittel verdampft war. Bezeichnet man die Temperaturänderung in der Minute mit dt und die Diffe-

renz zwischen Kalorimeter- und Badtemperatur mit δt , so muß die Beziehung bestehen $a + b \delta t = dt$, da die aus der zuerst erwähnten Ursache (Rühren + Verdampfen) auftretende Erwärmung ja innerhalb enger Grenzen von der Innentemperatur fast unabhängig ist. Die Konstanten a und b ließen sich also durch die beiden Hilfsbeobachtungsreihen ermitteln. Die Gesamtkorrektion wurde aus den oben erwähnten Temperaturbeobachtungen unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufes des Temperaturanstieges im Bad bez. Kalorimeter in bekannter Weise alsdann an den Beobachtungen angebracht.

Einer weiteren Fehlerquelle, nämlich der Wärmezufuhr längs der Zuleitungsdrähte, wurde wenigstens bei den absoluten Bestimmungen Rechnung getragen. Bei den relativen Messungen, welche zuerst erfolgten, war dies übersehen worden, doch dürften die dadurch auftretenden Fehler sich ja fast in gleicher Weise in beiden Kalorimetern betätigen und so bei dem in die Rechnung eingehenden Verhältnis der beiden Temperaturerhöhungen aufheben. Zur Ermittlung dieser Korrektion war die Bestimmung der Temperaturänderung bei einer dritten Temperatur, sowie die Beobachtung der Lufttemperatur an der Eintrittsstelle der Zuführungsdrähte in das Kalorimeter nötig. Durch eine Überschlagsrechnung konnte man sich davon überzeugen, daß die so ermittelte Korrektionskonstante c (gleich Wärmezufuhr längs der Drähte in der Minute für 1° Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeterflüssigkeit und Luft) mit der aus Länge, Querschnitt und Wärmeleitvermögen des Kupfers sich ergebenden Wärmezufuhr genügend übereinstimmte.

Das Verhältnis des Widerstandes der beiden Heizspiralen, das mit einer Brückenwalze nach jeder Versuchsreihe bestimmt wurde, war während aller Versuche merklich konstant. Es nahm langsam von 1,0392 bis 1,0402 zu. - Bei den absoluten Messungen wurde der Widerstand selbst in gleicher Weise ermittelt. Der Temperaturkoeffizient des benutzten Konstantans betrug etwa 0,00028. Es ergab sich, daß für isolierende Flüssigkeiten die Verwendung von Konstantan bei der galvanischen Methode angängig ist, was gegenüber Platindraht den Vorteil der Unabhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur hat.

4. Der Wasserwert der Kalorimeter und Thermometer wurde aus den Gewichten bez. Dimensionen berechnet. Für die relativen Messungen konnte derselbe noch in folgender Weise verbessert werden. Es wurde wiederholt, wenn in beiden Kalorimetern dieselbe Flüssigkeit sich befand, aus den bei einer galvanischen Heizung eintretenden Erwärmungen unter Einführung der bekannten spezifischen Wärme der betreffenden Flüssigkeit das Verhältnis der Widerstände der Heizspiralen rückwärts berechnet und dieser Wert dann zur Berechnung der Resultate an Stelle des an der Walzenbrücke erhaltenen Verhältnisses benutzt. Ein etwaiger Fehler in den Wasserwerten der Gefäße etc. mußte so wegfallen. Der Wasserwert der Kalorimeter samt Thermometer betrug 13,5 bez. 12,2 g-cal. Der Wasserwert der gefüllten Kalorimeter etwa 170—180 g-cal.; es würde also ein Fehler von 2 Proz. bei den Kalorimetern das Resultat bezüglich der spezifischen Wärme der Flüssigkeit erst um etwa 0,15 Proz. beeinflussen.

5. *Die Versuche.* Die spezifischen Wärmen von Äthyläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sowie der Lösungen in Äther und Benzol wurden absolut, d. h. unter Verwendung des Kupfervoltameters etc. gemessen. Alle anderen Bestimmungen sind relativ zu Schwefelkohlenstoff, d. h. unter Verwendung von zwei Kalorimetern und ohne anderweitige Strommessung geschehen. Zur Kontrolle wurde eine Messreihe mit Benzol in gleicher Weise gewonnen. Hiernach sind im folgenden die Bezeichnungen „absolut“ und „relativ“ zu verstehen. Das elektrochemische Äquivalent des Cu ist gleich 0,3294, das Watt gleich 0,239 g-cal/sec. gesetzt.

Tabelle I.

Chloroform.

Proz.	t_a	t_s	t_m	c_{t_m}	c_{18^0}
0	16,60	21,46	19,03	0,2373	0,2372
3,152	16,30	22,46	19,38	0,2409	0,2408
4,496	15,92	21,92	18,92	0,2414	0,2413
6,762	16,20	21,83	19,02	0,2451	0,2450
8,054	15,82	21,07	18,44	0,2466	0,2466
8,180	16,02	22,19	19,10	0,2473	0,2472
9,635	15,70	21,35	18,52	0,2475	0,2474

Tabelle II.

Schwefelkohlenstoff.

Proz.	t_a	t_b	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0 (abs.)	17,27	24,77	21,02	0,2426	0,2424
5,336	16,91	22,61	19,76	0,2480	0,2477
12,11	17,95	24,46	21,20	0,2568	0,2563
14,46	15,60	22,77	19,20	0,2596	0,2594

Tabelle III.

Toluol.

Proz.	t_a	t_b	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0	15,59	21,17	18,38	0,4038	0,4029
0	16,13	21,71	18,92	0,4035	0,4015
0	16,04	22,24	19,14	0,4055	0,4031
2,546	16,57	23,62	20,10	0,4051	0,4006
2,546	17,25	23,45	20,35	0,4065	0,4014
10,87	17,11	23,18	20,14	0,4024	0,3976
10,87	17,22	22,92	20,07	0,4021	0,3975

Tabelle IV.

Benzol (relativ).

Proz.	t_a	t_b	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0	16,88	22,27	19,50	0,4153	0,4123
0	17,66	23,28	20,47	0,4178	0,4128
4,020	16,75	23,08	19,91	0,4134	0,4077
4,020	17,35	22,73	20,04	0,4155	0,4094
7,419	17,64	23,14	20,39	0,4147	0,4073
7,419	17,01	23,41	20,21	0,4117	0,4058

Tabelle V.

Benzol (absolut).

Proz.	t_a	t_b	t_m	c_{t_m}	$\frac{dc}{dt}$	c_{18°
0	18,87	20,27	17,07	0,4123	0,0020	0,4139
0	14,00	19,30	16,90	0,4115		
0	19,81	25,84	22,83	0,4240		
2,953	13,99	19,22	16,60	0,4061	0,0028	0,4100
2,953	18,94	25,68	22,31	0,4219		
9,150	15,12	22,06	18,59	0,4064		

Tabelle VI.

Äthyläther (absolut).

Proz.	t_a	t_e	t_m	c_{t_m}	t_m	c_{t_m}	c_{18°
0	14,54	20,66	17,60	0,5636	18,10*	0,5639	0,5639
0	16,07	21,10	18,59	0,5642			
4,66	14,23	19,16	16,70	0,5521	16,96	0,5523	0,5523
4,66	14,30	20,14	17,22	0,5525			
9,42	14,20	20,46	17,33	0,5462	17,41	0,5462	0,5466
9,42	14,19	20,77	17,48	0,5463			

Der Gehalt bezieht sich auf 100 Gewichtsteile Lösung. t_a , t_e bez. t_m bedeutet Anfangs-, End- bez. Mitteltemperatur; c_{t_m} gibt die spezifische Wärme zwischen t_a und t_e an, c_{18° die daraus für 18° berechnete spezifische Wärme. Für Benzol (absol.) ergab sich der Temperaturkoeffizient aus den Beobachtungen für 0 und 2,95 Proz.; die anderen wurden den Messungen von Regnault¹⁾ entnommen.

6. *Die Resultate.* Trägt man die Werte von c_{18° als Funktion der Konzentration graphisch auf, so ergibt sich, daß die spezifische Wärme der untersuchten Naphtalinlösungen annähernd geradlinig mit der Konzentration sich ändert.²⁾ Da aber letztere nicht hoch genug genommen werden konnten, um zu entscheiden, ob der Übergang zu dem Wert der spezifischen Wärme des Naphtalins auch geradlinig erfolgt, so wurde versucht dies anderweitig aufzuklären. Für eine Lösung vom Gehalt p_1 Proz. wird sich, wenn die spezifische Wärme des Lösungsmittels bez. des gelösten Körpers — beide in dem Zustand betrachtet, in welchem sie sich in der Lösung wirklich befinden — c_1 bez. c_2 ist, die spezifische Wärme c ergeben zu:

$$c_1(100 - p_1) + c_2 p_1 = 100 c.$$

Die einzige hierbei stillschweigend gemachte Voraussetzung ist, daß die Moleküle beider Körper in der Lösung als selbstständige Individuen bestehen. Die c_1 und c_2 werden als mit der Konzentration veränderlich anzusehen sein; aber für zwei

1) V. Regnault, Mem. d. l'Acad. 26. p. 262. 1862.

2) Vgl. F. L. Perrot, Arch. d. sc. ph. et nat. d. Genève (3) 32. p. 145. 1894.

nicht zu sehr verschiedene Konzentrationen wird man sie, zumal wenn c als Funktion von p betrachtet nicht stark von der geraden Linie abweicht, als konstant ansehen dürfen, d. h. man wird sie aus den Beobachtungen der spezifischen Wärmen zweier benachbarter Konzentrationen berechnen können. In dieser Weise vorgehend erhält man nachstehende Werte der spezifischen Wärmen der Lösungsmittel bez. des gelösten Naphthalins innerhalb der beigefügten Grenzen.

Tabelle VII.

Proz.	Spezifische Wärme von		
	Schwefelkohlenstoff		Naphtalin
	beob.	ber.	
5,3—12,1	0,242	0,240 ₁	0,368
5,3—14,5		0,241 ₀	0,369
Toluol			
2,5—10,9	0,402	0,402 ₀	0,362
Benzol (abs.)			
3,0—9,2	0,414	0,412 ₀	0,332
Benzol (rel.)			
4,0—7,4	0,413	0,410 ₀	0,352
Chloroform			
3,2—8,0	0,237	0,237 ₁	0,355
4,5—8,2		0,236 ₀	0,372
6,8—9,6		0,239 ₀	0,326
Äthyläther			
4,7—9,4	0,564	0,559 ₁	0,427

Die so berechneten Werte der spezifischen Wärme der Lösungsmittel weichen von den beobachteten im Mittel um $\pm \frac{1}{2}$ Proz. ab. Nimmt man unter Ausschluß des aus den Lösungen in Äther gewonnenen Wertes aus den berechneten spezifischen Wärmen des gelösten Naphthalins das Mittel, so erhält man 0,354 und Abweichungen von $\pm 3,8$ Proz. Diese können nicht überraschen, da ja bei den vorkommenden Konzentrationen ein Fehler in der spezifischen Wärme der Lösung sich etwa mit dem zehnfachen Betrag in dem berechneten Wert der spezifischen Wärme des gelösten Körpers zeigen

muß. Von der spezifischen Wärme des festen Naphtalins liegen folgende Bestimmungen bei 18° vor:

Alluard ¹⁾	0,322,	nach Beobachtungen im Intervall	0—65°
Pickering ²⁾	0,375,	"	" "
Battelli ³⁾	0,320,	"	" " 10—50°

Ein Versuch in den Grenzen 20—61,5° (bei Atmosphärendruck siedendes Chloroform) ergab mir den Wert 0,321 für etwa 40°. Für flüssiges Naphtalin haben gefunden:

Pickering	0,482,	zwischen	83 und 89°
Alluard	0,419,	"	88 " 99°
Battelli	0,396,	"	80 " 85°
Battelli	0,409,	"	90 " 95°

Sieht man von den extrem hohen Werten ab, so muß man als wahrscheinlich richtige Zahlen 0,32 für festes und 0,41 für flüssiges Naphtalin annehmen.

Es ergibt sich mithin, daß das in Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Chloroform gelöste Naphtalin eine spezifische Wärme besitzt, die nur wenig größer ist, als die des festen Naphtalins. Nur in Äthyläther findet sich ein Wert, der dem des flüssigen Naphtalins nahekommt.

Darmstadt, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule.

1) Alluard, Ann. de chim. et phys. (3) 57. p. 438. 1859.

2) E. C. Pickering, Proc. Roy. Soc. 49. p. 21. 1899.

3) A. Battelli, Atti di Ist. Veneto (6) 3. p. 1781. 1884/85, nach Landolt und Börnsteins Tabellen.

(Eingegangen 16. Mai 1903.)

**12. Die bei dem Lösen von Naphtalin
in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende
Wärmetönung; von Carl Forch.**

1. Der Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche war, der Frage näher zu treten, in welcher Weise die Lösungswärme eines festen Körpers von dem gewählten Lösungsmittel abhängt, ob sich Lösungsmittel finden lassen, für welche die Lösungswärme mit der Schmelzwärme des betreffenden festen Körpers übereinstimmt und ob die Unabhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration, also das Verschwinden der Verdünnungswärme, an diesen Spezialfall geknüpft ist.¹⁾ Aus äußeren Gründen wurde für die Versuche als fester Körper Naphtalin, als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Benzol und Äthyläther benutzt. Das Naphtalin war „puriss. cryst.“, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol (thiophenfrei) und Äthyläther (über Na destilliert) waren „purissima“, Toluol „purum“ von E. Merck-Darmstadt.

2. *Das Instrumentarium.* Wegen des hohen Dampfdruckes fast aller der gebrauchten Lösungsmittel war darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Kalorimeter allseitig gut verschlossen werden konnte, es waren also in erster Linie vertikal sich bewegende Rührer zu vermeiden. Deshalb wurde das Rühren durch Drehen des Kalorimeters um seine vertikale Achse bewirkt.²⁾ Ferner durfte nach Beginn der Messung zum Einführen des Naphtalins das Kalorimeter nicht mehr geöffnet werden. Die bekannte Vorrichtung zur Zertrümmerung des den zu lösenden Körper enthaltenden Glasgefäßes wurde in folgender Weise abgeändert: An dem Deckel, dessen Rand das Gefäß des Kalorimeters etwa bis zur Hälfte fest anschließend überdeckte, waren (Fig. 1) durch eine L-förmige verstärkte Messingleiste *L* zwei Ringe R_1 und R_2 befestigt, in welche von unten ein

1) Vgl. auch C. Forch, Physik. Zeitschr. 3. p. 537. 1902.

2) F. Möller, Ann. d. Phys. 7. p. 260. 1902; A. Ponsot, Ann. de chim. et phys. (7) 10. p. 79. 1897.

kleines dünnwandiges Glasröhrchen *G*, welches das Naphtalin enthielt, eingeschoben werden konnte. Ein Hebel *H*, der um eine horizontale Achse bei *A* drehbar war, konnte durch die Schraube *S* mäßig gegen das Röhrchen gepreßt werden und hielt so dasselbe in seiner Lage fest; bei weiterem Anziehen der Schraube zersprengte er das Glasröhrchen und die Lösung erfolgte. Da aber der Boden des Röhrchens meistens nicht völlig zertrümmert wurde, so blieb, falls die Lösung des Naphtalins in spezifisch leichteren Flüssigkeiten erfolgte, in

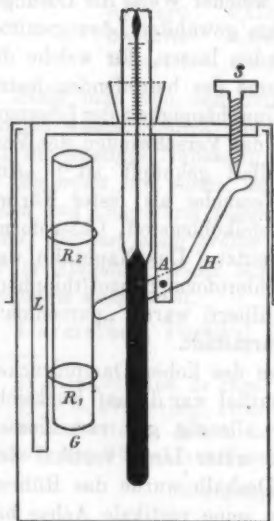


Fig. 1.

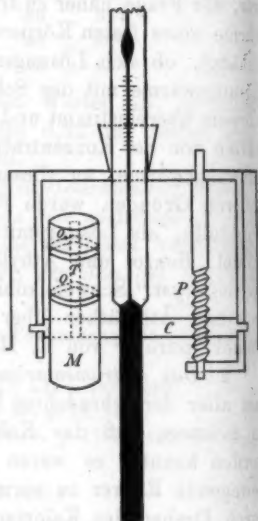


Fig. 2.

dem oft halbkugeligen Bodenstück zuweilen Substanz zurück, die sich dann nur langsam löste und so Anlaß zu Fehlern wurde. Es wurde deshalb für diese Lösungen ein zweiter Deckel gefertigt (Fig. 2), in welchem ein kleines Messinggefäß *M* auf eine horizontale Achse *C* mittels zweier kleiner Ösen *O* an einem Stift *T* befestigt werden konnte. Auf der Achse befand sich ein Zahnrad (hinter *P*, in der Zeichnung nicht sichtbar), in welches die Schraube *P* eingriff. Um das Lösen des im Messinggefäß befindlichen Naphtalins zu bewirken, wurde das Gefäß durch Drehen an *P* gekippt und das spezifisch

Die b

schwe
an de
lösen,
wieder
nochm

I
in 1/5
geteil
Grad

Therm
die z
komm
die g

war s
zwei
Läng

Reib
eine
lesen

der S
naher
jeder
Zwisc
Papp
unreg
Faden

mete

weite

oben

Bret

werd

mete

besch

streif

der A

erful

wirk

das

schwerere Naphtalin fiel in die Flüssigkeit. Um etwa noch an den Wänden des Gefäßes haftende Substanz sicher zu lösen, wurde dasselbe, das ja jetzt mit Lösung gefüllt war, wieder durch Rückwärtsdrehen der Schraube gehoben und nochmals gesenkt.

Das Thermometer war von Geissler geliefert. Es war in $1/50^\circ$ zwischen $-1/2$ und $+1/2$, sowie von $12 1/2$ bis 28° geteilt mit einer Erweiterung zwischen beiden Skalen; ein Grad war etwa 25 mm lang. Seine vor der Fertigstellung des Thermometers kalibrierte Röhre hatte keine Fehler, welche die zur Messung benutzten Skalenbereiche um in Betracht kommende Beträge beeinflußt hätten. Die Teilung war über die ganze Skala gleichmäßig. Um Parallaxefehler zu vermeiden, war auf der Thermometerröhre eine Messinghülse, welche oben zwei scharfkantige horizontale Metallstreifen von etwa 25 mm Länge vor bez. hinter der Thermometerröhre trug, mit leichter Reibung aufgesetzt. Vor der Teilung hatte der vordere Streifen eine zur Ablesung der Skala nötige Aussparung. Beim Ablesen wurde in bekannter Weise über die beiden oberen Ränder der Streifen visiert, so daß das Auge stets unter gleichem und nahezu 90° betragenden Winkel auf die Teilung blickte. Vor jeder Ablesung wurde das Thermometer leicht geklopft. — Zwischen dem Thermometer und dem Beobachter war ein Pappschild angebracht, um Temperaturfehler, die aus einer unregelmäßigen Erwärmung des ziemlich langen herausragenden Fadens entstehen konnten, zu vermeiden.

Das 7 cm hohe, 6 cm im Durchmesser fassende Kalorimeter saß auf Korkstützen in einem 10 cm hohen, 12 cm weiten, außen mit Filz umkleidetem Blechgefäß; dieses war oben durch einen Holzdeckel geschlossen und stand auf einem Brett, welches um eine vertikale Achse um 180° gedreht werden konnte. Die verschiedenen vom Deckel des Kalorimeters in die Flüssigkeit ragenden Metallteile — bei der zuerst beschriebenen Einrichtung war an *L* unten noch ein Blechstreifen zur Vermehrung der Bewegung in der Flüssigkeit nach der Achse des Kalorimetergefäßes zu angelötet, bei der zweiten erfüllte das Gefäß *M* den gleichen Zweck ausreichend — bewirkten bei diesen Drehungen ein energisches Rühren, so daß das Naphtalin sich in wenigen Minuten löste. Es wurde so

gedreht, daß eine ganze Bewegung — vom Ausgangspunkt um etwa 120° und wieder zurück — in 2—3 Sek. ausgeführt wurde.

3. *Das Beobachtungsverfahren.* Nachdem das Kalorimeter gefüllt und das mit einer gewogenen Menge Naphtalin beschickte Röhrchen bez. Messinggefäß eingeführt war, wurde das ganze Kalorimeter gewogen und in das Blechgefäß eingesetzt. Durch Erwärmen war zuvor bewirkt worden, daß die Anfangstemperatur etwa so viel über der Zimmertemperatur lag, daß nach der Mischung der Apparat ungefähr diese Temperatur aufwies. Da nämlich, um sicher zu sein, daß auch wirklich alles Naphtalin gelöst war, längere Zeit mit den Ablesungen fortgefahren wurde, als zur Herstellung der Lösung nötig war, wurde hierdurch bewirkt, daß in dieser ziemlich langen Nachperiode die Wärmeabgabe (bez. -aufnahme) nach außen hin möglichst gering war. Es wurde hierauf 2—3 Min. lang gerührt und in Intervallen von je einer halben Minute die Temperatur an dem Thermometer abgelesen, alsdann wurde durch Drehen an der Schraube *S* bez. *P* die Lösung hergestellt, worauf die zweite Reihe der Temperaturbeobachtungen gemacht wurde. Hierauf wurde ein weiteres Quantum Naphtalin der Lösung zugeführt etc. Da, wie man später sehen wird, die Lösungswärme völlig oder doch fast völlig von der Konzentration unabhängig ist, so konnten Konzentrationsänderungen, welche bei dem Öffnen des Kalorimeters und bei der Entfernung des leeren Gefäßes *M* bez. bei dem etwa notwendigen Entfernen großer Glassplitter auftraten, ohne irgend welchen störenden Einfluß auf die Resultate bei der Berechnung vernachlässigt werden.

4. *Korrekturen.* Da ohne eine weitgehende Komplizierung des Apparates die im Laufe der Beobachtung auftretende Abstrahlung etc. sich nicht völlig umgehen ließ, mußte der hierdurch verursachte Fehler rechnerisch beseitigt werden. Am einfachsten führte hier das graphische Verfahren zum Ziel. Es wurden die Zeiten als Abszissen, die erwähnten Temperaturmessungen als Ordinaten aufgetragen und durch die erhaltenen Punkte eine Kurve glatt hindurch gelegt. Man erhält so zwei Kurven, eine für die Zeit vor und eine für jene nach der Mischung. Extrapoliert man beide über das Ende bez. den

Anfang hinaus auf eine passend in der Mitte liegende Zeit, so erhält man die durch die Lösung bewirkte Temperaturerniedrigung von dem aus der Abstrahlung etc. resultierenden Fehler befreit. Auch die durch die unvermeidliche Verdampfung am Kork bez. an der Schraube auftretende Temperaturerniedrigung wird so eliminiert. Es ist nicht zu leugnen, daß dieses graphische Verfahren subjektive Fehler in sich schließt; doch ergibt sich aus den Resultaten als ziemlich wahrscheinlich, daß ein größerer Irrtum tatsächlich bei keiner Messung gemacht wurde. — Die spezifische Wärme des Messings des Kalorimeters wurde zu 0,093, die des Glases zu 0,2 angenommen. Der Wasserwert des Thermometers, so weit es eingetaucht war, wurde aus den Dimensionen und der spezifischen Wärme des Quecksilbers zu 1,2 g-cal berechnet. Der Gesamtwasserwert des leeren Kalorimeters ist für die Zertrümmerungsvorrichtung 8 bis 9, je nach dem Gewicht an Glasstückchen, für das mit der Kippvorrichtung 8,8 g-cal. Der Wasserwert des gefüllten Kalorimeters war bei den Messungen etwa 50 bis 62 g-cal.

5. *Die Beobachtungen.* Die Prozente (p) geben den Gehalt an Naphtalin in 100 Gewichtsteilen Lösung an. Es wurde die Lösungswärme bei Herstellung der Lösung aus dem reinen Lösungsmittel bez. aus der — in den Tabellen angegebenen — nächst niedrigeren Lösung bestimmt. Wo letzteres nicht der Fall ist, gibt die in Klammern neben dem Prozentgehalt sich findende Zahl den Gehalt der Ausgangslösung an. Die gemessenen Temperaturänderungen betrugen meistens etwa 1° und liegen zwischen $0,5^{\circ}$ und $1,3^{\circ}$. Die Temperatur der Lösungen betrug etwa 18° und sie wurde für ein und dasselbe Lösungsmittel möglichst konstant gehalten, indem durch Erwärmen vor jedem Versuch die Anfangstemperatur des ersten Versuches der betreffenden Reihe annähernd hergestellt wurde. Sie findet sich bei c angegeben. Die zur Berechnung nötigen spezifischen Wärmen der Lösungen wurden aus an anderer Stelle¹⁾ beschriebenen Versuchen graphisch entnommen. Mit der Bezeichnung $B-R$ sind die Abweichungen der Beobachtungen gegen die Mittelwerte (bezüglich Äther siehe unten) beigelegt;

1) C. Forch Ann. d. Phys. 12. p. 207. 1903.

dieselben sind im Mittel $\pm 0,17$ g-cal., also etwa $\pm \frac{1}{3}$ Proz. der gemessenen Beträge.

Naphtalin in Schwefelkohlenstoff.

p	$c_{17,5^\circ}$	$B - R$	
1,024 Proz.	34,78	34,88	-0,10
1,096	35,02		+0,14
2,877	34,86		-0,02
12,00 (10,9)	35,42	35,19	+0,23
13,02	34,96		-0,23
14,06	35,19		$\pm 0,00$

Mittel: $-35,04 \pm 0,18$ g-cal.

Naphtalin in Toluol.

<i>p</i>	<i>c</i> _{17,5°}	<i>B - R</i>
1,04 Proz.	33,06	+0,46
2,72	32,36	-0,24
4,00	32,36	-0,24
6,94 (5,48)	32,39	-0,21
8,37	32,82	+0,22

Mittel: $-32,60 \pm 0,27$ g-cal.

Naphtalin in Benzol.

<i>p</i>	<i>c</i> _{18,5°}	<i>B - R</i>
1,56 Proz.	32,31	+0,04
4,40 (2,1)	32,33	+0,07
6,10	32,22	-0,13
7,13	32,13	-0,03
8,47	32,31	+0,05

Mittel: $-32,26 \pm 0,07$ g-cal.

Naphtalin in Chloroform.

<i>p</i>	<i>c</i> _{19,0°}	<i>B - R</i>
0,76 Proz.	27,06	+0,02
2,43 (1,5)	27,12	+0,03
3,16	27,34	+0,30
3,90	26,75	-0,29
4,79	26,95	-0,09

Mittel: $-27,04 \pm 0,16$ g-cal.

Naphtalin in Äthyläther.

<i>p</i>	<i>c</i> _{18,6°}	<i>c</i> _{Ber.}	Beob.-Ber.
1,63 Proz.	28,07	27,95	+0,12
3,32	28,04	28,26	-0,22
5,15	28,72	28,57	+0,15
6,64	28,62	28,81	-0,21
8,44	29,26	29,14	+0,12

$\pm 0,16$

6. *Resultate.* Die Lösungswärme des Naphtalins im Toluol, Benzol und Chloroform erweist sich hiernach innerhalb der gemessenen Konzentrationen bis auf $\frac{1}{2}$ Proz. als unabhängig von der Verdünnung. Ob die geringe Zunahme, welche bei Schwefelkohlenstoff die Lösungen von etwa 12 Proz. an im Gegensatz zu den verdünnten bis 3 Proz. aufweisen, wirklich besteht, läßt sich nicht entscheiden, da die Fehlergrenze dem Unterschied sehr nahe kommt. Für diese Fälle ist mithin die innere Energie der Naphtalinmoleküle unabhängig vom Volumen, welches sie einnehmen. Bei Äthyläther ist ein deutliches Ansteigen der Lösungswärme mit wachsendem Prozentgehalt

unverkennbar; unter $c_{\text{Ber.}}$ sind hier die Werte angegeben, welche bei einer linearen graphischen Darstellung sich ergeben.

Die Schmelzwärme des Naphtalins beträgt nach:

Pickering ¹⁾	35,62 g-cal.
Alluard ²⁾	35,68
Battelli ³⁾	35,50

Dem hieraus sich ergebenden Mittelwert 35,6 g-cal. kommt die Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff so nahe, daß man die Abweichung wohl auf Rechnung von Beobachtungsfehlern setzen darf. Der Vorgang des Lösens von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff unterscheidet sich mithin bezüglich der hierzu nötigen Wärmemenge nicht von dem Vorgang des Schmelzens. Bei Toluol und Benzol ist ein geringer, aber immerhin gut meßbarer Unterschied zwischen Schmelzwärme und Lösungswärme vorhanden; bei Chloroform und Äthyläther tritt die Abweichung noch weit deutlicher hervor. Da die in Rechnung gesetzten spezifischen Wärmen von Chloroform und Äther (bez. der Lösungen in diesen) im Vergleich zu den Werten anderer Beobachter eher zu groß als zu klein sind, so erklären sich diese Abweichungen durch die Annahme, die spezifischen Wärmen seien fehlerhaft eingeführt, nicht.

Darmstadt, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule.

1) S. U. Pickering, Proc. Roy. Soc. 49. p. 11. 1891.

2) Alluard, Ann. de chim et phys. (3) 57. p. 438. 1849.

3) A. Battelli, Atti di Ist. Veneto (6) 3. p. 10. 1781; 1884/85 nach Landolt und Börnstein, Tabellen.

(Eingegangen 15. Mai 1903.)

13. *Über einige Versuche mit flüssiger Luft;* von L. Bleekrode.

Als ich neuerdings behufs einiger Vorlesungen mich mit flüssiger Luft beschäftigte, habe ich dieselbe auch bei einigen Versuchen angewandt, welche bis jetzt noch nicht bei ihrer Temperatur, d. h. -191° , geprüft waren, und deren Ergebnisse deshalb nicht ohne Nutzen sein werden, um hier zu veröffentlichen.

Radioaktivität des Poloniums. Bekanntlich haben Curie und Becquerel schon früher mitgeteilt, daß Radium bei -200° seine Eigenschaften beibehält; seitdem hat Dewar gezeigt, daß dieses auch der Fall ist bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (-262°). Ich habe versucht, wie das Polonium sich verhält, welches man jetzt in sehr bequem anzuwendender Form, wie es zuerst von Marckwaldt in Hamburg im vorigen Jahre bereitet worden ist, bekommen kann. Seit fast einem Jahre in meinem Besitz, und vielfach benutzt, hat es augenscheinlich seine elektroskopische Wirkung und Lumineszenzerregung ungeschwächt beibehalten. Der Stab mit Poloniumüberzug wurde in ein Vakuumgefäß mit flüssiger Luft eingetaucht, und nachdem das Aufwallen beendet, also Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Körper herausgenommen und sofort einem empfindlichen geladenen Goldblattelektroskop genähert. Die Entladung fand ebenso schnell statt, wie bei gewöhnlicher Temperatur; auch schadete der Eistüberzug, welcher sich rasch bildet, nicht, trotzdem bekanntlich die Poloniumstrahlen bereits durch sehr dünne Streifen von verschiedenen Substanzen nicht durchgelassen werden (z. B. Aluminiumblatt, Seidenpapier); es kann aber sein, daß das Eis durchdringlich für diese Strahlen ist. In gleicher Weise zeigte sich auch die Lumineszenzerregung, welche das Polonium beim Sidotschen Blendschirm (Zinksulfid) stark hervorruft, fast ungeschwächt.¹⁾ In der Meinung,

1) Es sei hier bemerkt, daß man mit dem Polonium und genanntem Schirm sehr bequem und schön die Erscheinung beobachten kann, welche neuerdings von W. Crookes in London veröffentlicht ist (Nature, 2. April 1903). Man braucht nur im Dunkelmzimmer (am besten abends) den Stab auf den Schirm aufzulegen, und man bemerkt mit einer Konvexlinse das Flunkern der Lumineszenz sehr deutlich, auch noch später ohne Polonium an einzelnen Stellen.

daß die beim Eintauchen des Poloniums in die flüssige Luft entstehende Aufwallung auch sich radioaktiv zeigen würde, ließ ich dieselbe neben dem geladenen Elektroskop zu stande kommen, beobachtete aber keine Wirkung. Es kann sein, daß die Emanation des Poloniums in flüssiger Luft kondensiert, in ähnlicher Weise, wie Curie dieses neuerdings beim Radium zeigte. Sonst kann man, wenn Luft über den Poloniumstab geblasen wird, schon in einer Entfernung das Elektroskop rasch entladen.

Nebenbei prüfte ich auch den Einfluß der Emanation des Phosphors auf dem geladenen Elektroskop. Nachdem es auf -191° abgekühlt worden war, konnte man bei dieser Temperatur keine entladende Wirkung mehr bemerken; dieses ist auch schon der Fall beim Abkühlen durch feste Kohlensäure auf -79° . Da im Dunkeln weder die Phosphoreszenz noch Nebel sich zeigten, muß das Ausbleiben des entladenden Einflusses dem Aufhören der chemischen Wirkung zugeschrieben werden, in Übereinstimmung mit der neuerdings von G. C. Schmidt¹⁾ veröffentlichten Erklärung in diesen Annalen; es werden keine Oxydationsprodukte weiter gebildet.

Lumineszenz bei sehr tiefen Temperaturen. Im Jahre 1894 hat bereits Pictet²⁾ mitgeteilt, daß gewisse Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur zur Lumineszenz erregt waren, diese nicht mehr zeigen bei Abkühlung bis -100° , jedoch nach Erwärmung wieder zur Lichtstrahlung kommen. Ich habe diese Tatsache bis auf -191° untersucht, und zwar beim Calciumsulfid (Balmasche Leuchtfarbe), welches sehr intensiv blau luminesziert und beim Zinksulfid (Sidotsche Blende), welches intensiv blaugrünes Licht emittiert.

Werden diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur mit Magnesiumlicht bestrahlt, dann erlöscht die Lumineszenz völlig beim Eintauchen ins Vakuumgefäß mit flüssiger Luft; beim Herausnehmen fangen sie dann wieder an zu leuchten, jedoch erst nach einiger Temperaturerhöhung, die Strahlung ist also nur bis zu einem gewissen Kältegrad gehemmt.

Man kann auch noch nicht zur Lumineszenz erregte Körper in die flüssige Luft untertauchen (das Zinksulfid war

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 4. p. 729. 1901.

2) R. Pictet, Compt. rend. 119. p. 526. 1894.

auf einem Papierschirm ausgestrichen) und dann mit der Beleuchtung anfangen; von den aktiven Strahlen werden von der Flüssigkeit vielleicht nur wenig zurückgehalten, jedenfalls nicht alle, da die bestrahlten Körper, wenn sie in die freie Luft kommen, bald anfangen zu lumineszieren; eine Bestrahlung während einiger Sekunden genügt. Dabei hat das Licht des Calciumsulfids eine blässere Färbungsänderung, das Zinksulfid hingegen strahlt viel stärker in prächtiger grüner Farbe. Es scheint also, daß diese Körper die Fähigkeit zur Aufnahme der Strahlungsenergie bei -191° beibehalten, aber nicht unter denselben Temperaturverhältnissen diese zurückzugeben vermögen. Bekanntlich ist dieses wohl der Fall mit vielen organischen Substanzen, wie Eierschale, Elfenbein, Papier, die bei -191° eben die Fähigkeit zur Lumineszenz bekommen und dann sofort nach Bestrahlung anfangen zu leuchten.

Kryoelektrische Erscheinungen. Ich wünsche mit diesem Namen die Elektrizitätsentwicklung anzudeuten, welche verschiedene Körper aufweisen, wenn sie in flüssiger Luft abgekühlt werden. Als einfachsten Fall kann man die Ergebnisse betrachten aus den Versuchen der Herren Ebert und Hoffmann, veröffentlicht im Jahre 1900¹⁾, welche zeigen, daß isolierte, in flüssige Luft eingetauchte Körper nach dem Herausnehmen sich negativ elektrisch verhalten, als Folge der Reibung an in der Flüssigkeit herumschwebenden Eisteilchen. Ich muß gestehen, daß dieser Versuch mir nur selten gelungen ist²⁾; ich habe sehr oft bei mehr oder weniger reiner Luft, auch in die reichlich mit Wasserdampf in Berührung gebrachte Flüssigkeit eine wohl isolierte Aluminiumscheibe untergetaucht und nach einiger Zeit geprüft, nur selten zeigte das Elektroskop eine elektrische Ladung, die überhaupt noch sehr schwach war. Nur wenn sichtbare Eiskügelchen an der Oberfläche durch den einspritzenden Wasserdampf anwesend sind, ist die Elektrizitätsentwicklung sicher, selbstverständlich

1) H. Ebert u. B. A. Hoffmann, Ann. d. Phys. 2. p. 709. 1900.

2) Die flüssige Luft, welche ich bei diesen Versuchen benutzte, war von den Berliner Kühlhallen bezogen und nach der Lindesche Methode bereitet. Auch hatte ich flüssigen Sauerstoff und Luft zur Verfügung, von Prof. Kamerling-Onnes bereitwilligst in dem Kryogenlaboratorium zu Leiden nach der Cascade-Methode hergestellt.

durch Reibung an diesen festen Teilen; aber dazu braucht man die flüssige Luft nicht unbedingt. Ein Zylinder von stark zusammengepreßter fester Kohlensäure, der sonst so leicht elektrisch wird, zeigte keine Ladung in der gewöhnlichen flüssigen Luft. Ebenso wenig erhielt ich diese in sehr stark abgekühlten isolierenden Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum, im festen Kohlensäurebade auf -79° abgekühlt¹⁾ (in flüssiger Luft erstarren diese alle sehr bald); wenn Wasserdampf durchgeleitet wurde, bildeten sich viele Eisnadeln, doch war die eingetauchte Aluminiumplatte nachher nicht merklich elektrisch. Damit will ich selbstverständlich nicht behaupten, daß gar keine Elektrizitätsentwicklung stattfindet, indem es immerhin möglich ist, daß ein mehr empfindliches Instrument, als ich benutzte, doch diese anzeigen würde, aber es kann diese Ladung nur eine sehr schwache sein. Die starke elektrische Erregung des auf -191° abgekühlten Eises, wobei es sehr trocken ist, läßt sich sehr bequem auch als Vorlesungsversuch demonstrieren, wenn man einen Glasstab oder ein Proberöhrchen in die flüssige Luft eintaucht, und dann nach Herausnehmen einfach mit der Hand abreibt; sofort zeigt das Elektroskop eine starke positive Elektrizitätsentwicklung an. Eine hübsche Erscheinung läßt sich dabei beobachten, indem der Wasserdampf auf dem geriebenen Stabe gerade an den elektrischen Stellen sich stark zu kondensieren scheint, und daselbst schnell feine verästelte Eisnadeln, oft von 1—2 mm Länge, sich ausbilden, die aber bald bei Temperaturzunahme wieder verschwinden; an nicht elektrischen auf -191° abgekühlten Körpern zeigen sich diese Nadeln nicht, oder sonst nur sehr spärlich und klein.

Es könnte auch sein, daß die eine oder andere Substanz sich besonders stark elektrisch zeigen würde bei sehr kräftiger

1) Es sei hier hingewiesen auf die Nützlichkeit einer Mischung fester Kohlensäure mit Aceton statt des Schwefeläthers, welcher gewöhnlich angewandt wird, aber wegen der Kostspieligkeit und Entzündlichkeit in größeren Mengen sehr bedenklich ist. Ich erzielte mit 1 kg fester Kohlensäure in Aceton zu Brei zerdrückt -81° C., welche Temperatur in einer versilberten Vakuumschale an der freien Luft nach einer Stunde nur bis -77° gestiegen war, nach weiteren zwei Stunden bis -73° , und noch drei Stunden später bis -50° C., es läßt sich also damit sehr bequem arbeiten.

Abkühlung; ich untersuchte daher eine große Anzahl, wozu Diamant, Schwefel (kristallisiert), Quarz, Chlornatrium, Bergkristall, Kupfersulfat, Phosphor, Kalkspat, Gipskristalle, gelbes Blutlaugensalz, Silbernitrat, Salpeter, Zinksulfat, Fluorcalcium, Scheelit gehörten; nur die drei letztgenannten zeigten nachher eine schwache negative Ladung, jedoch auch nicht immer. Dagegen erhielt ich beim Zucker, schwefelsauren Chinin, salzsauren Chinin, Urannitrat und Turmalin eine sehr starke Ladung, sofort, nachdem beim Eintauchen das Aufwallen der Flüssigkeit beendet war; noch stärker zeigten diese das Seignettesalz und die Weinsteinsäure, welche schon das elektrische Pendel kräftig anzogen; auch beim Herausnehmen aus dem Vakuumgefäß wurden diese Kristalle lebhaft an den Wänden festgehalten. Ich erkannte aber bald, daß diese starke Elektrizitätsentwicklung den pyroelektrischen Erscheinungen angehört, indem sich eine positive und eine negative Ladung an entgegengesetzten Seiten des Körpers aufweisen ließ, und diese Art von Elektrizitätserregung wird dadurch auf Temperaturen von -200° und weiter herunter ausgedehnt, nur daß die Verhältnisse hier umgekehrt vorliegen als beim Erhitzen. Beim Turmalin, von dem ich eine grüne Varietät benutzte in Form eines ziemlich langen Prismas, zeigten sich diese beiden Elektrizitätsladungen auch wieder sehr eigentümlich dadurch, daß die polaren Enden mit Eisnadeln umgeben wurden, in der Mitte dagegen sich keine solchen ausbildeten, das Stäbchen bekam also das Aussehen eines Magneten in kleinem Maßstabe mit Eisenpulver in Berührung gebracht. Noch eine andere interessante Tatsache konnte nachgewiesen werden, nämlich daß die positiven bez. negativen elektrischen Pole sich an denselben Enden ausbildeten, wo auch beim Erwärmen diese auftreten, was ja als ein anormales Verhältnis zu betrachten ist, indem doch der Temperaturwechsel in umgekehrter Richtung verläuft. Bei der Weinsteinsäure hingegen ist dieses wohl der Fall, d. h. statt der negativen Pole beim Erwärmen erscheint jetzt nach dem Abkühlen ein positiver Pol. Bei den anderen kristallisierten Körpern konnte diese Tatsache nicht bestimmt festgestellt werden, indem diese leicht beim Erwärmen schmelzen, überhaupt bekommen die Substanzen auch nach der Einwirkung der flüssigen Luft bald sehr viele Risse und

fallen dann auseinander, daher ist es schwierig, den Versuch mit denselben Exemplaren zu erneuern; das Turmalin ist gegen Erwärmung und Erkältung beständig. Vielleicht ist dieser starken Zusammenziehung auch die Lichterscheinung zuzuschreiben, welche man beobachtet, wenn Urannitratkristalle¹⁾ und Weinsteinsäure mit flüssiger Luft übergossen werden; besonders der erste Körper zeigt diesen sehr stark und ist auch der Tribolumineszenz sehr zugeneigt²⁾; es mag auch sein, daß die Vereinigung der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten in der stark isolierenden flüssigen Luft als Ursache wirksam ist. Bei den Chininpräparaten konnte ich diese Lichtentwicklung nicht beobachten, aber bekanntlich sind die Kristalle sehr fein und zu kryoelektrischen Versuchen benutzte ich dieselben als stark komprimierte Tabletten, obgleich auch schon ein zusammenhängendes Bündel kleiner Kristalle durch Eintauchen in die Flüssigkeit Polarität bekam. Aber gerade weil die Tabletten sich doch sehr stark elektrisch zeigen, läßt sich daraus folgern, daß die kristallisierte Form, welche bei der Kompression wohl ziemlich vernichtet worden ist, nicht die Hauptbedingung für die polare Elektrizitätsentwicklung sei. Übrigens tritt dieses Verhalten auch bei weniger intensiveren Kältegraden auf, indem z. B. die Weinsteinsäure, bis -65° abgekühlt, in einer gut isolierenden Kältemischung von fester Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff sehr starke Ladung zeigte, dagegen blieben das Turmalin und das Urannitrat inaktiv für das Elektroskop.

Haag, April 1902.

1) Über diese Entwicklung von Licht und Elektrizität ist zuerst von Prof. Dewar in London berichtet, und zwar in kurzem Auszuge in Proc. Roy. Soc. 68. p. 366. 1901; von Polarität ist da aber nicht die Rede.

2) Es bleibt fraglich, ob die Lichtentwicklung elektrischer Ladung zuzuschreiben ist, oder der Lumineszenz. Harden hat mitgeteilt (Phys. Zeitschr. 1. März 1903), daß das Schütteln von Urannitratkristallen in einem Proberohr Lichterscheinungen veranlaßt. Ich habe gefunden, daß schon dazu einfach das Fallenlassen von Urannitratkristallen aus einer Höhe von einigen Dezimetern auf harte Unterlage genügt; die Reflexion begünstigt das Beobachten der Lichterscheinung sehr (z. B. in einer verillbarten Vakuumschale).

(Eingegangen 12. Mai 1903.)

14. Zur elektrischen Entladung in festen Isolatoren.

Prioritätsbemerkung;

von W. Holtz.

Die Herren Kiessling und Walter führen in ihrem Aufsatz¹⁾ „über die elektrische Durchbohrung eines Dielektrikums“ wohl eine meiner dem gleichen Gegenstande gewidmeten Arbeiten auf, nicht jedoch meine Hauptarbeit, welche in den Berliner Akademieberichten vom 7. August 1876 steht, wo sie freilich — es gab zu jener Zeit wohl noch keine Beiblätter — weniger leicht zu finden war. Ich beschrieb in dieser zunächst die nötigen Apparate mit der Erklärung, weshalb sie so und nicht anders beschaffen sein durften und zeigte dann, daß die Schlagweite in festen Isolatoren unabhängig von der Polarität und der Elektrizitätsmenge sei und größer in besseren als schlechteren, daß es in allen solchen Isolatoren auch Büschelentladungen gäbe, diese aber in weichen und zumal kohlenstoffhaltigen eine besondere Bedeutung hätten, weil sich die Funken hier sukzessive verlängerten, daß die Entladung den Isolator erhitze und eventuell zersetze, und daß die schwächsten Funken, und selbst in Glas, eine Zersetzung und Schmelzung zur Folge haben könnten; auch zeigte ich noch, wie mittels einer besonderen Methode der Weg des Funkens der mikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen sei. Ich glaube also den vorliegenden Gegenstand schon damals recht eingehend behandelt zu haben und möchte nicht, daß dies ganz in Vergessenheit gerät.

1) J. Kiessling u. B. Walter, Ann. d. Phys. 11. p. 570. 1903.

(Eingegangen 17. Juni 1903.)

